

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-073173

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
G03F 7/004  
H01L 21/312

(21)Application number : 08-050264

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 07.03.1996

(72)Inventor : TAKECHI SATOSHI  
KODACHI AKIKO  
TAKAHASHI MAKOTO

(30)Priority

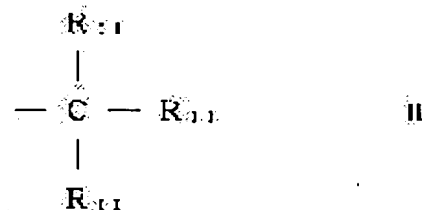
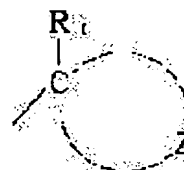
Priority number : 07162287 Priority date : 28.06.1995 Priority country : JP

## (54) RESIST MATERIAL AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a resist material having high transmittance to various radioactive rays including excimer laser and superior dry etching resistance and suppressing cracking at the time of development and the peeling of a pattern by incorporating a specified acidsensitive compd. and an acid generating agent which generates an acid when exposed with radiation.

**SOLUTION:** This resist material contains an acid-sensitive compd. contg. structural units each having an alkali-soluble group protected with a part contg. an alicyclic hydrocarbon group represented by formula I, II, etc., and an acid generating agent which generates an acid when exposed with radiation. The alkali-soluble group is released by the generated acid and makes the acid-sensitive compd. alkali-soluble. In the formulae I, II, each of R<sub>1</sub> and R<sub>11</sub> is optionally substd. straight chain or branched chain 1-4C alkyl, Z is plural atoms required to complete alicyclic hydrocarbon in combination with C and at least one of R<sub>11</sub>'s is alicyclic hydrocarbon.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.09.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-19184

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 25.10.2001

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The alicyclic-hydrocarbon radical content part with which it is expressed by either of degree type (I) - (VI): [Formula 1]



(In an upper type, R<sub>I</sub> expresses the alkyl group of the straight chain which has 1-4 carbon atoms, or branched chain, you may be a permutation or unsubstituted any, and Z expresses two or more atoms required to complete an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom of a publication)

[Formula 2]



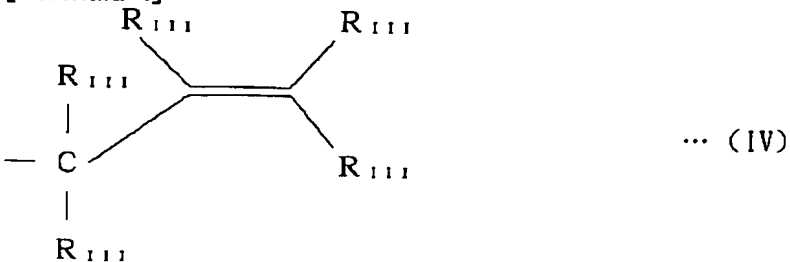
(In an upper type, the alkyl group or alicyclic alicyclic hydrocarbon radical of that R<sub>II</sub> is the same, the permutation which may differ and has 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain is expressed, however at least one of R<sub>II</sub> is an alicyclic hydrocarbon radical)

[Formula 3]



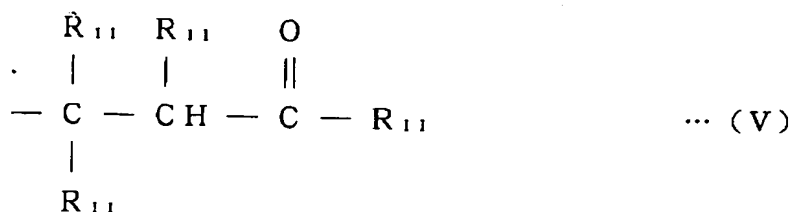
(In an upper type, R<sub>II</sub> is the same as said definition)

[Formula 4]



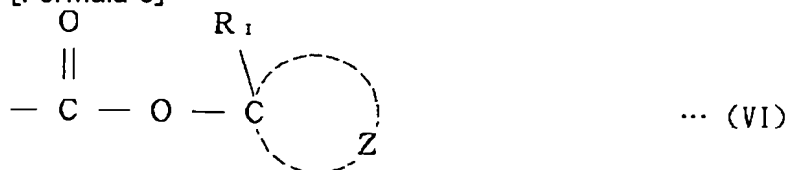
Or you may differ. in an upper type, R<sub>III</sub> is the same -- The alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the permutation which has a proton and 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain is expressed. However, R<sub>III</sub> At least one piece is two R<sub>III</sub>(s) which are alicyclic hydrocarbon radicals and were combined with the carbon atom of a non-double bond among the formula. Inside at least one piece It is the alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the permutation which has 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain.

[Formula 5]



(In an upper type, R<sub>II</sub> is the same as said definition)

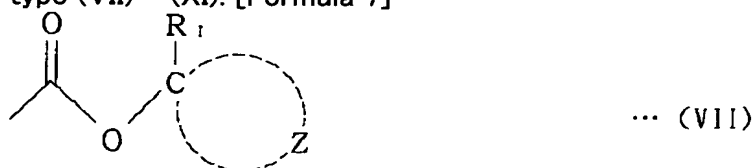
[Formula 6]



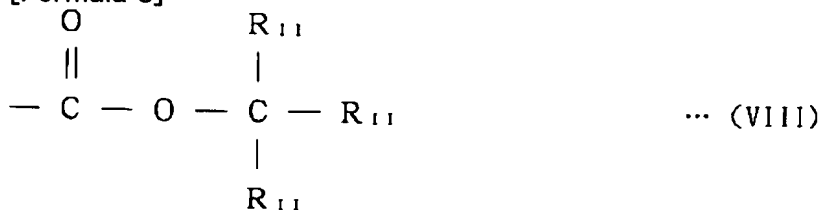
It is the resist ingredient characterized by coming to contain an acid sensitivity compound including the structural unit which it has [ structural unit ] the alkali fusibility radical protected by (R<sub>I</sub> and Z are the same as said definition in an upper type), and said alkali fusibility radical \*\*\*\*s [ structural unit ] with an acid, and makes the compound concerned serve as alkali fusibility, and the acid generator which generates an acid by radiation exposure.

[Claim 2] The resist ingredient according to claim 1 characterized by being the member chosen from the group which said alkali fusibility radical becomes from a carboxylic-acid radical, a sulfonic group, an amide group, an imide radical, and a phenolic group.

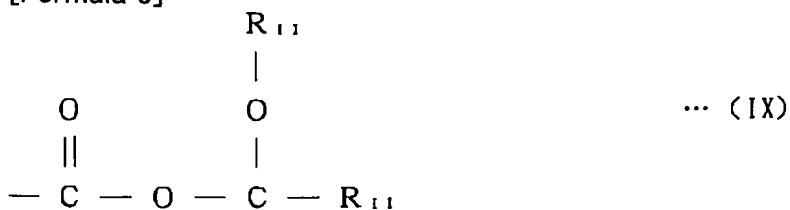
[Claim 3] The carboxylic-acid radical as which said protected alkali fusibility radical is expressed by a degree type (VII) - (XI): [Formula 7]



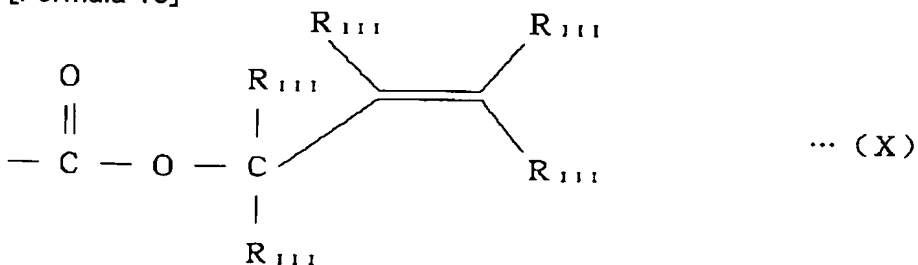
[Formula 8]



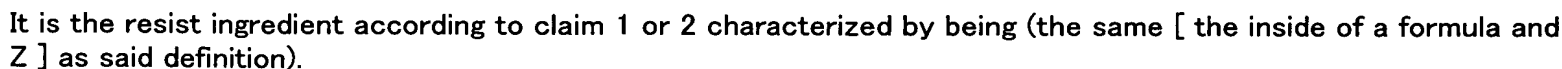
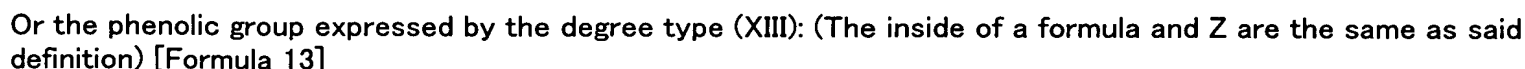
[Formula 9]



[Formula 10]



[Formula 11]



[Claim 4] A resist ingredient given in any 1 term of claims 1-3 to which the alicyclic hydrocarbon radical contained in said protected alkali fusibility radical is characterized by having two or more ring structures, or having the condensed ring.

[Claim 5] Said alicyclic hydrocarbon radical The following group:(1) adamantane And the derivative (2)

norbornane And the derivative (3) par hydronalium anthracene And the derivative (4) par hydronalium naphthalene And it is characterized by being 1 member chosen from the derivative (5) tricyclo [5.2.1.02, 6] Deccan, its derivative (6) bicyclo hexane, its derivative (7) spiro [4, 4] nonane, derivative (8) spiro [4, 5] Deccan, and its derivative. A resist ingredient given in any 1 term of claims 1-3.

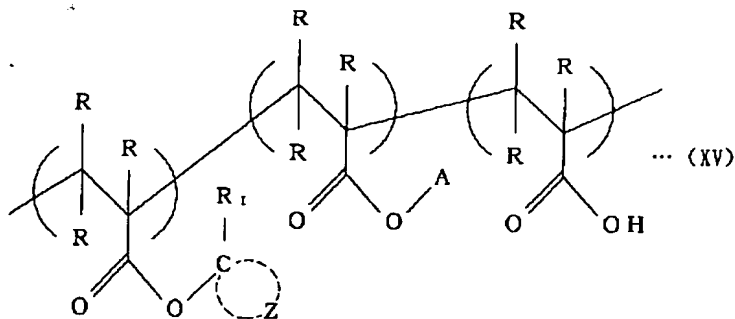
[Claim 6] A resist ingredient given in any 1 term of claims 1–5 characterized by being the polymer or copolymer which said acid sensitivity compound repeats said structural unit, and contains as a unit.

[Claim 7] The resist ingredient according to claim 6 characterized by being the member chosen from the group which the repeat unit of said polymer or a copolymer becomes from acrylic ester and its derivative, itaconic-acid ester and its derivative, fumaric-acid ester, its derivative, a styrene substitution product, and its derivative.

[Claim 8] the resist ingredient according to claim 6 with which it is the copolymer which said acid sensitivity compound repeats said structural unit, and contains as a unit, and the remaining repeat units of this copolymer are characterized by including the repeat unit which has the alkali fusibility radical from which it can be desorbed with the acid produced from the repeat unit which has an alkali fusibility radical in a side chain, and (or) said acid generator, and by which the addition was protected in a side chain.

[Claim 9] The structural unit as which said copolymer is expressed by a degree type (XIV) or (XV): [Formula 14]



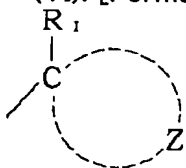


(In an upper type, R expresses the alkyl group of the same, the permutation which may differ and has hydrogen, a halogen, or 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain.) R<sub>I</sub> The alkyl group of the straight chain which has 1-4 carbon atoms, or branched chain may be expressed, and you may be a permutation or unsubstituted any. A it is the need that express the protective group from which it can be desorbed with an acid, and Z completes an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom of a publication -- two or more -- the atom of an individual -- expressing -- the resist ingredient according to claim 8 characterized by containing.

[Claim 10] The alicyclic hydrocarbon radical of said copolymer The following group: (1) adamantane And the derivative (2) norbornane And the derivative (3) par hydronalium anthracene And the derivative (4) par hydronalium naphthalene And it is characterized by being the member chosen from the derivative (5) tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] Deccan, its derivative (6) bicyclo hexane, its derivative (7) spiro [4, 4] nonane, derivative (8) spiro [4, 5] Deccan, and its derivative. A resist ingredient according to claim 9.

[Claim 11] A resist ingredient given in any 1 term of claims 1-5 which said acid sensitivity compound is a non-polymerization compound, and is characterized by the polymer or copolymer of alkali fusibility being used together by this compound.

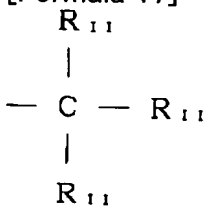
[Claim 12] The alicyclic-hydrocarbon radical content part with which it is expressed by either of degree type (I) - (VI): [Formula 16]



... (I)

(In an upper type, R<sub>I</sub> expresses the alkyl group of the straight chain which has 1-4 carbon atoms, or branched chain, you may be a permutation or unsubstituted any, and Z expresses two or more atoms required to complete an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom of a publication)

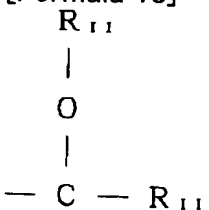
[Formula 17]



... (II)

(In an upper type, the alkyl group or alicyclic alicyclic hydrocarbon radical of that R<sub>II</sub> is the same, the permutation which may differ and has 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain is expressed, however at least one of R<sub>II</sub> is an alicyclic hydrocarbon radical)

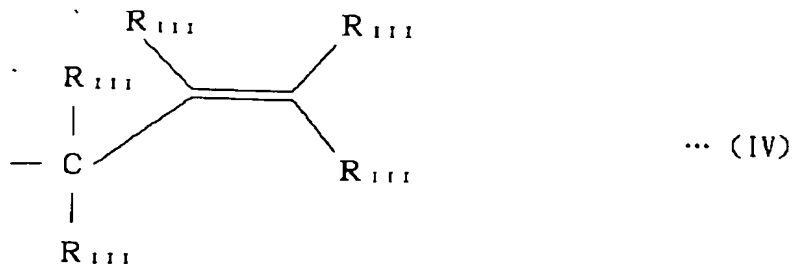
[Formula 18]



... (III)

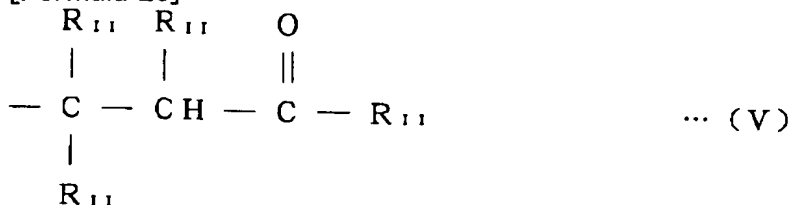
(In an upper type, R<sub>II</sub> is the same as said definition)

[Formula 19]



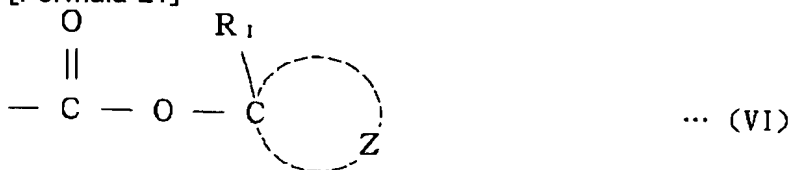
Or you may differ. in an upper type, RIII is the same -- The alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the permutation which has a proton and 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain is expressed. However, RIII At least one piece is two RIII(s) which are alicyclic hydrocarbon radicals and were combined with the carbon atom of a non-double bond among the formula. Inside at least one piece It is the alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the permutation which has 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain.

[Formula 20]



(In an upper type, RII is the same as said definition)

[Formula 21]



An acid sensitivity compound including the structural unit which it has [ structural unit ] the alkali fusibility radical protected by (RI and Z are the same as said definition in an upper type), and said alkali fusibility radical \*\*\*\*\* [ structural unit ] with an acid, and makes the compound concerned serve as alkali fusibility, The resist ingredient containing the acid generator which generates an acid by radiation exposure is applied on a processed substrate. The formation approach of the resist pattern characterized by coming to contain developing the latent image which exposed the resist film on said processed substrate alternatively in the radiation with which generating of the acid from said acid generator can be caused, and was formed in said exposure process after the postbake of the resist film after exposure.

[Claim 13] The pattern formation approach according to claim 12 characterized by being the member chosen from the group which the alkali fusibility radical of said resist ingredient becomes from a carboxylic-acid radical, a sulfonic group, an amide group, an imide radical, and a phenolic group.

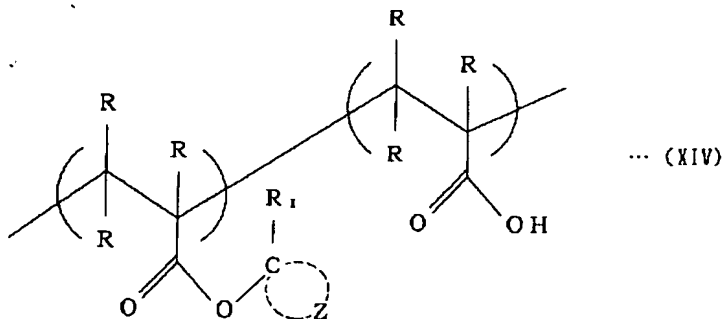
[Claim 14] The pattern formation approach according to claim 12 or 13 that the alicyclic hydrocarbon radical of the alkali fusibility radical of said resist ingredient is characterized by having two or more ring structures, or having the condensed ring.

[Claim 15] The alicyclic hydrocarbon radical of the alkali fusibility radical of said resist ingredient The following group:(1) adamantane And the derivative (2) norbornane And the derivative (3) par hydronalium anthracene And the derivative (4) par hydronalium naphthalene And it is characterized by being the member chosen from the derivative (5) tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] Deccan, its derivative (6) bicyclo hexane, its derivative (7) spiro [4, 4] nonane, derivative (8) spiro [4, 5] Deccan, and its derivative. The pattern formation approach according to claim 12 or 13.

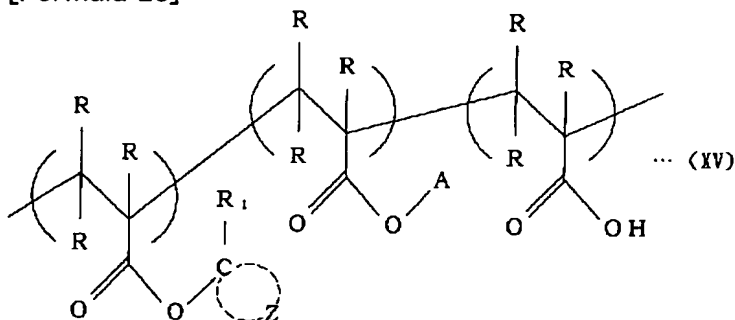
[Claim 16] The pattern formation approach given in any 1 term of claims 12-15 characterized by being the polymer or copolymer which the acid sensitivity compound of said resist ingredient repeats said structural unit, and contains as a unit.

[Claim 17] the pattern formation approach according to claim 16 that it is the copolymer which said acid sensitivity compound repeats said structural unit, and contains as a unit, and the remaining repeat units of this copolymer are characterized by including the repeat unit which has the alkali fusibility radical from which it can be desorbed with the acid produced from the repeat unit which has an alkali fusibility radical in a side chain, and (or) said acid generator, and by which the addition was protected in a side chain.

[Claim 18] The structural unit as which said copolymer is expressed by a degree type (XIV) or (XV): [Formula 22]



[Formula 23]



(In an upper type, R expresses the alkyl group of the same, the permutation which may differ and has hydrogen, a halogen, or 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain.) R<sub>1</sub> The alkyl group of the straight chain which has 1-4 carbon atoms, or branched chain may be expressed, and you may be a permutation or unsubstituted any. A it is the need that express the protective group from which it can be desorbed with an acid, and Z completes an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom of a publication -- two or more -- the atom of an individual -- expressing -- the pattern formation approach according to claim 17 characterized by containing.

[Claim 19] The alicyclic hydrocarbon radical of said copolymer The following group:(1) adamantane And the derivative (2) norbornane And the derivative (3) par hydronalium anthracene And the derivative (4) par hydronalium naphthalene And it is characterized by being the member chosen from the derivative (5) tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] Deccan, its derivative (6) bicyclo hexane, its derivative (7) spiro [4, 4] nonane, derivative (8) spiro [4, 5] Deccan, and its derivative. The pattern formation approach according to claim 18.

[Claim 20] The pattern formation approach given in any 1 term of claims 12-15 which the acid sensitivity compound of said resist ingredient is a non-polymerization compound, and is characterized by the polymer or copolymer of alkali fusibility being used together by this compound.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] When this invention is described in more detail about a resist ingredient, it relates to high definition, high sensitivity, and the chemistry magnification mold resist ingredient that has the outstanding dry etching resistance. This invention relates to the formation approach of the resist pattern which used the new resist ingredient to apply again. Since it is effective in especially reducing generating of a crack, and exfoliation of a pattern at the time of the development of a resist pattern, the pattern formation approach by this invention can be used in favor of manufacture of semiconductor devices, such as a semiconductor integrated circuit.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, integration progresses, as for the semiconductor integrated circuit, LSI and VLSI are put in practical use, and with this, the minimum pattern of an integrated circuit reaches a submicron field, and is in the inclination further made detailed. Use of the lithography technique of obtaining a desired pattern is indispensable by covering with a resist a processed substrate [ in which the thin film was formed ] top in formation of a detailed pattern, developing negatives, after performing selection exposure and forming the latent image of a desired pattern, making a resist pattern, performing dry etching by making this into a mask, and removing a resist after that. And it is g line (wavelength of 436nm) as a source of exposure used for this lithography. Although the ultraviolet-rays light of i line (wavelength of 365nm) is used, far-ultraviolet-rays light with more short wavelength, vacuum-ultraviolet light, an electron ray, an X-ray, etc. are used as the light source with detailed-izing of a pattern. Recently, excimer laser (KrF laser with a wavelength of 248nm, ArF laser with a wavelength of 193nm) especially attracts attention as the light source, and it is expected that it is effective in formation of a detailed pattern. in addition -- this application specification -- "a radiation" -- when a word is used, the light from these various light sources, i.e., ultraviolet rays, far ultraviolet rays, vacuum-ultraviolet light, an electron ray (EB), an X-ray, various laser beams, etc. shall be meant

[0003] In order to form a submicron pattern using the exposure light of the far-ultraviolet and the vacuum-ultraviolet field which is short wavelength more, it is required for the resist used to be excellent in transparency in the wavelength of exposure light, and having sufficient dry etching resistance further again is called for. As such a resist, this invention persons invented the radiation sensitive material characterized by consisting of the polymer or copolymer of the acrylic ester which has an adamantane frame, or alpha permutation acrylic ester for example, in the ester section, and already did patent application to it (refer to JP,4-39665,A). Moreover, this invention persons invented the chemistry magnification mold radiation sensitive material characterized by becoming the ester section from the polymer or copolymer of the acrylic ester which has a norbornane frame, or alpha permutation acrylic ester as same resist (refer to JP,5-257284,A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The pattern formation approach using the chemistry magnification mold resist and it which this invention persons invented previously also has the dry etching resistance which it not only has high transparency, but was excellent to the light from various kinds of light sources, especially excimer light with the wavelength of far-ultraviolet and a vacuum-ultraviolet field. However, these resists still have the fault that it is easy to produce peeling of a crack and a pattern according to the service condition applied, and the stable patterning property cannot be acquired, when it was used with the thick film, or when negatives are developed using the high developer of dissolution ability. Although the exact reason of why such a fault is caused is unknown, since its alicyclic hydrocarbon part contained in the skeletal structure of a resist is upright to the top where hydrophobicity is strong, it is also understood that it is one cause that distortion which starts the resist film at the time of development becomes large.

[0005] Moreover, there is also a fault that an alkali developer in ordinary use cannot be used for the development of this chemistry magnification mold resist by this technical field, the result of the above alicyclic hydrocarbon parts existing. That is, since the alicyclic hydrocarbon part contained in the structure of a resist has strong hydrophobicity, it is understood to have barred the dissolution of a resist to an alkali developer. In order to solve the problem concerning use of an alkali developer, in addition, this invention persons A polymer or



copolymer including the repeat unit which it has [ unit ] the protected alkali fusibility radical, and the protective group \*\*\*\*\* [ unit ] with an acid, and makes the compound concerned serve as alkali fusibility, The resist containing the acid generator which generates an acid by radiation exposure After exposure, Patent application of the formation approach of the resist pattern characterized by developing negatives with the developer containing the water solution or the alcoholic solution of a specific ammonium compound or a morpholine compound was found out and carried out (please refer to the specification of Japanese Patent Application No. No. 23053 [ seven to ] of application on February 10, Heisei 7).

[0006] Furthermore, when the resist film on a substrate may have exfoliated from a substrate at the time of development and it exposed through the exposure mask with which a resist which was described above usually has bad adhesion with the substrate which has an etched layer, and the circuit pattern which it can burn could be shaded, the resist pattern of a larger configuration a little than a desired mask pattern might be done. Therefore, to offer the resist ingredient which can reproduce a resist pattern precisely and faithfully with a mask pattern is desired.

[0007] Two approaches of the approach which improves the approach which usually improves the resist ingredient itself, and the developer used in a resist process in amelioration of the pattern formation approach using a chemistry magnification mold resist and it are taken so that I may be understood from the above-mentioned explanation. This invention tends to improve the resist ingredient itself in consideration of various conditions etc.

[0008] One purpose of this invention follows, has high transparency to various kinds of radiations including excimer light, and is to offer the improved chemistry magnification mold resist which has the outstanding dry etching resistance, and reduced generating of the crack at the time of development, and exfoliation of a pattern, namely, does the stable patterning property so. Another purpose of this invention has good adhesion with a substrate, and it is about the pattern corresponding to a mask pattern to offer the improved reproducible chemistry magnification mold resist faithfully.

[0009] Moreover, another purpose of this invention is to offer the formation approach of the improved resist pattern which used such a chemistry magnification mold resist that negatives can be developed with a standard alkali developer.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention is alicyclic hydrocarbon radical content partial: [0011] expressed in one field by either of degree type (I) – (VI).

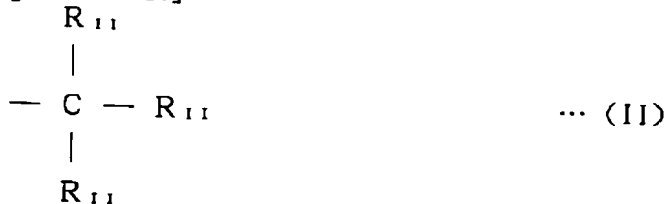
[Formula 24]



[0012] (In an upper type, RI expresses the alkyl group of the straight chain which has 1–4 carbon atoms, or branched chain, you may be a permutation or unsubstituted any, and Z expresses two or more atoms required to complete an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom of a publication)

[0013]

[Formula 25]



[0014] (In an upper type, the alkyl group or alicyclic alicyclic hydrocarbon radical of that RII is the same, the permutation which may differ and has 1–4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain is expressed, however at least one of RII is an alicyclic hydrocarbon radical)

[0015]

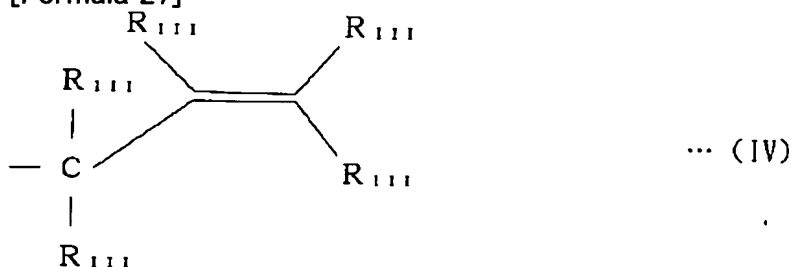
[Formula 26]



[0016] (In an upper type, RII is the same as said definition)

[0017]

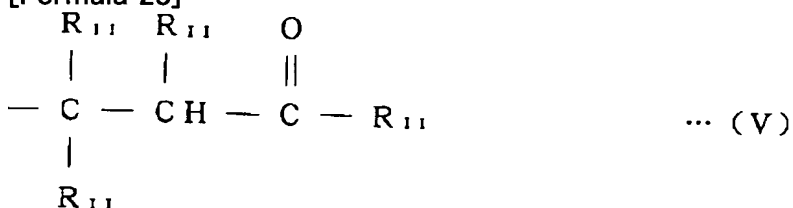
[Formula 27]



[0018] Or you may differ. in an upper type, RIII is the same -- The alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the permutation which has a proton and 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain is expressed. However, RIII At least one piece is two RIII(s) which are alicyclic hydrocarbon radicals and were combined with the carbon atom of a non-double bond among the formula. Inside at least one piece It is the alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the permutation which has 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain.

[0019]

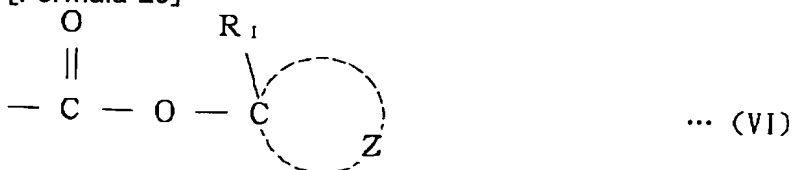
[Formula 28]



[0020] (In an upper type, RII is the same as said definition)

[0021]

[Formula 29]



[0022] The resist ingredient characterized by coming to contain an acid sensitivity compound including the structural unit which it has [ structural unit ] the alkali fusibility radical protected by (RI and Z are the same as said definition in an upper type), and said alkali fusibility radical \*\*\*\*s [ structural unit ] with an acid, and makes the compound concerned serve as alkali fusibility, and the acid generator which generates an acid by radiation exposure is offered.

[0023] This invention is set to the field of another. The above-mentioned formula (I) An acid sensitivity compound including the structural unit which it has [ structural unit ] the alkali fusibility radical protected in the alicyclic hydrocarbon radical content part with which it is expressed by either of - (VI), and said alkali fusibility radical \*\*\*\*s [ structural unit ] with an acid, and makes the compound concerned serve as alkali fusibility, The resist ingredient containing the acid generator which generates an acid by radiation exposure is applied on a processed substrate. The latent image formed [ in / expose the resist film on said processed substrate alternatively in the radiation with which generating of the acid from said acid generator can be caused, and / after the postbake of the resist film after exposure and / said exposure process ] is developed, The formation approach of the resist pattern characterized by becoming by \*\*\*\* is offered.

[0024]

[Embodiment of the Invention] This invention is in the resist ingredient containing an acid sensitivity compound including the structural unit which it has [ structural unit ] the alkali fusibility radical protected in the alicyclic hydrocarbon radical content part with which it is expressed by either of front type (I) - (VI) as described above, and said alkali fusibility radical \*\*\*\*s [ structural unit ] with an acid, and makes the compound concerned serve as alkali fusibility, and the acid generator which generates an acid by radiation exposure.

[0025] It sets at an upper ceremony (I) and is RI. Although it is the alkyl group of the straight chain which has preferably 1-4 carbon atoms which may be a permutation or unsubstituted any, or branched chain, for example, a methyl group, and an ethyl group This is because it comes out in that hydrophobicity becomes strong un-

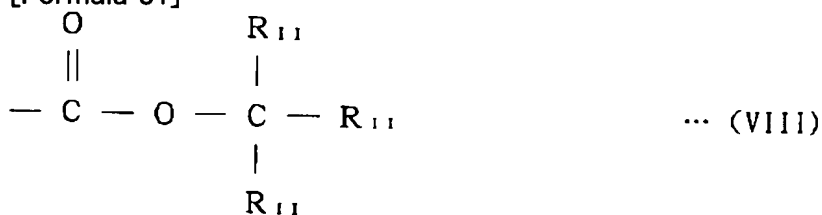
arranging [ of being unable to attain desorption of a radical to satisfaction ] although it is said that attention is deserved when the number of carbon atoms increases further. Moreover, when this alkyl group is permuted, suitable substituents are a halogen, for example, chlorine, a fluorine, iodine, etc. It is desirable to avoid use of a strong polar substituent from fields, such as the stability of an alkali fusibility radical. Moreover, it sets at other ceremony and the convention about this alkyl group is RII or RIII. About the alkyl group specified, it is fundamentally applicable similarly. In the resist ingredient by this invention, the alkali fusibility radical which should be contained in the structural unit of the acid sensitivity compound which is the one main component. Although it is said in this technical field that well-known various radicals are included, generally A carboxylic-acid radical, a sulfonic group, an amide group, an imide radical, a phenolic group, An acid-anhydride radical, a thiol group, a lactone acid ester group (alpha-alpha, beta-dimethyl-gamma-butyrolactone radical), It is an aza-lactone radical, a carbonate radical, an oxazone radical, a pyrrolidone radical, a hydroxy oxime radical, etc., and they are a carboxylic-acid radical, a sulfonic group, an amide group, an imide radical, and a phenolic group preferably. [0026] Moreover, the above alkali fusibility radicals are protected by the alicyclic hydrocarbon radical content part with the resist ingredient of this invention. This protected alkali fusibility radical is carboxylic-acid: [0027] expressed by a degree type (VII) - (XI) preferably.

[Formula 30]



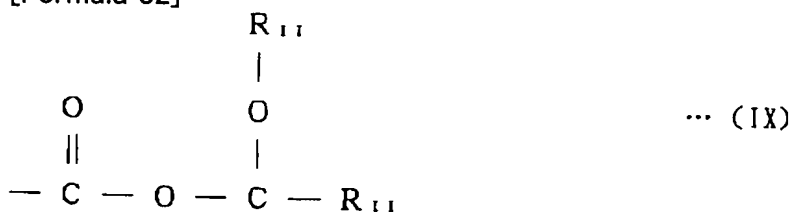
[0028]

[Formula 31]



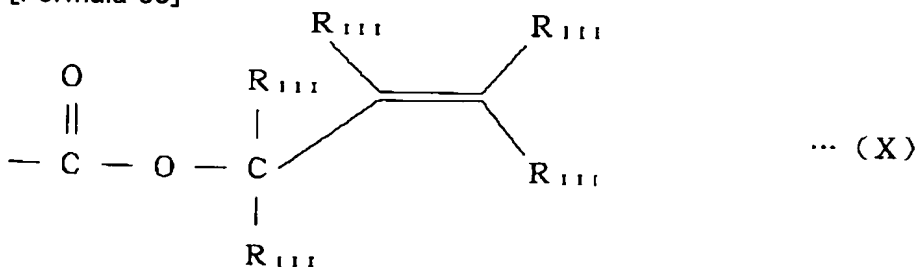
[0029]

[Formula 32]



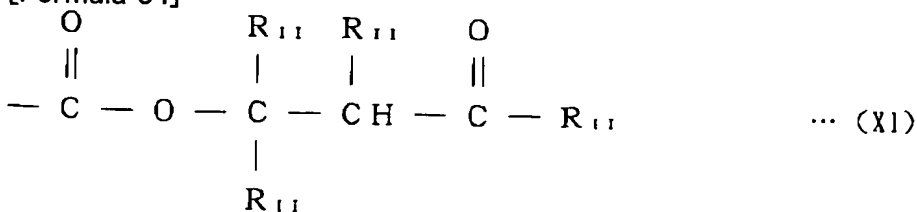
[0030]

[Formula 33]



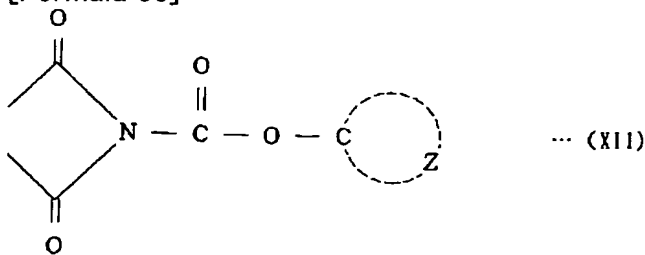
[0031]

[Formula 34]



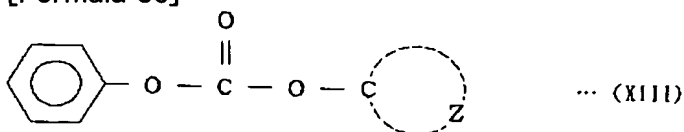
[0032] It is imide radical: [0033] expressed by (RI, RII, RIII, and Z are the same as said definition respectively among a formula), and the degree type (XII).

[Formula 35]



[0034] (The inside of a formula and Z are the same as said definition) Or phenolic group expressed by the degree type (XIII) : [0035]

[Formula 36]



[0036] It is (the same [ the inside of a formula and Z ] as said definition). Moreover, the alicyclic hydrocarbon radical contained in said alkali fusibility radical includes well-known various radicals in the field of chemical, and although it is said if needed that those radicals may be permuted, they have two or more ring structures, or have the condensed ring so that it may explain in detail below preferably. Said alicyclic hydrocarbon radical is adamantane or its derivative especially preferably.

[0037] As long as the acid sensitivity compound which is used in this invention and which has sensitivity to the acid you were made to be generated from the acid generator used together fulfills the conditions of a publication, a compound with a compound to the extensive compound of the amount of macromolecules of low molecular weight may be included, these compounds may be used independently, otherwise two kinds or the compound beyond it may be mixed and used. These acid sensitivity compounds are the polymer which roughly divides, repeats said structural unit and is included as a unit or a copolymer, and a non-polymerization compound of low molecular weight. this acid sensitivity compound is independent in the repeat unit chosen from the group which can have the molecular weight of the large range from low molecular weight to the amount of macromolecules, and consists of acrylic ester and its derivative, itaconic-acid ester and its derivative, fumaric-acid ester, its derivative, a styrene substitution product, and its derivative preferably, when it takes the form of a polymer or a copolymer -- or it combines and has. Moreover, when said acid sensitivity compound takes the form of a non-polymerization compound, in order to acquire an expected resist property, it is required to use the polymer or copolymer of alkali fusibility of arbitration combining the compound.

[0038] The acid sensitivity compound of this invention can have additionally one kind or the same acid sensitivity compound beyond it combining it. Although not limited to what is enumerated below as an acid sensitivity compound of an addition suitable in this case, the 3rd class carbon ester, 3-oxo-ester, the ester of an acetal, the carboxy ether, etc. can be mentioned. Moreover, the acid sensitivity compound of this addition is :carboxylic-acid radical which can contain preferably an alkali fusibility radical which are enumerated below, a sulfonic group, an amide group, an imide radical, a phenolic group, an acid-anhydride radical, a thiol group, a lactone acid ester group (alpha-alpha, beta-dimethyl-gamma-butyrolactone radical), an aza-lactone radical, a carbonate radical, an oxazone radical, a pyrrolidone radical, a hydroxy oxime radical, a nitrile group, a nitro group, an aldehyde group, an acetyl group, hydroxyl, a thioether radical, etc.

[0039] In a chemistry magnification mold resist ingredient, supposing the alicyclic hydrocarbon radical is contained in the structure, it will be thought in the phase developed in an alkali water solution after exposing the resist ingredient for [ the ] strong hydrophobicity that the dissolution in the alkali water solution of the exposure section is inhibited. Then, it is desirable to make it \*\*\*\* by exposure and PEB (after exposure BEKU ;P. ost Exposure Baking), and to remove an alicyclic radical from the exposure section using what has an alicyclic radical, as a deprotection radical (for it to be the protected alkali fusibility radical and to be the radical which can be desorbed from resist structure with an acid) which should be included into resist structure. however, the thing for which the product which the include angle of association is being fixed and has a double bond after desorption of that radical is formed since an alicyclic radical has a ring structure -- difficult -- moreover -- for this reason, an elimination reaction was not produced easily. this invention persons found out that it be effective to make this deprotection radical into ester structure by introduce the part permuted by the low-grade alkyl group with one piece suitable for the carbon atom which have the alicyclic radical express by the front type (I) on a part of deprotection radical contain in resist structure, and constitute that ring frame in it, as describe above in order to solve this problem. That is, it became possible by making a deprotection radical into ester

structure to make desorption of the radical easy. Although this does not tend to restrict this invention by the following explanation, it is expected to originate in "distortion of association" being able for the double bond considered to be formed at the time of desorption of a radical to generate on the outside of a small ring.

[0040] In this way, while the resist ingredient which has the structure expressed by the front type (I) produces an elimination reaction by making into a catalyst the proton acid generated by exposure and generating a carboxylic acid or its prototype, the part of the alicyclic radical of the exposure section is removed. For this reason, in the exposure section of a resist ingredient, the dissolution prohibition effectiveness by the alicyclic radical is lost, and the dissolution becomes possible easily at an alkali water solution. As a result, the development of a resist ingredient advances smoothly and can acquire the patterning property by which expected was stabilized.

[0041] Moreover, an alicyclic hydrocarbon radical is considered that it cannot fully reduce stiffness resulting from an alicyclic hydrocarbon radical by the chemistry magnification mold resist which forms ester the carbon which forms a ring structure, and directly. This can predict that it is the cause which produces a crack and peeling, when the thickness of the resist film becomes thick and becomes easy to produce distortion in development. As described above, this invention persons found out that it is effective to introduce the deprotection structure expressed by before type (II)– (VI) in resist structure, in order to solve this problem. That is, with this deprotection structure, although an alicyclic radical is contained, the ring structure does not form ester directly and forms ester through at least one or more atoms. In this case, it will not be limited if oxygen, nitrogen, or sulfur does not spoil a desorption function as an atom which should be made to intervene, although a carbon atom is the most common. Although this does not tend to restrict this invention by the following explanation, it considers as the deprotection radical which does not form ester a ring structure and directly, and is expected to have become possible to ease stiffness by keeping away an alicyclic hydrocarbon radical from a principal chain.

[0042] In this way, while the resist ingredient which has the structure expressed by front type (II)– (VI) produces an elimination reaction by making into a catalyst the proton acid generated by exposure and generating a carboxylic acid or its prototype, the part of the alicyclic radical of the exposure section is removed. For this reason, in the exposure section of a resist ingredient, the dissolution prohibition effectiveness by the alicyclic radical is lost, and the dissolution becomes possible easily at an alkali water solution. As a result, the development of a resist ingredient advances smoothly and can acquire the patterning property by which expected was stabilized. In the case of the resist ingredient which has the structure expressed by the front type (I) until now, it is the same. In addition, with this specific resist ingredient, since the alicyclic hydrocarbon radical is separated from the principal chain as described above, the stiffness of the resist film obtained is reduced and the effect of distortion produced on the resist film at the time of development becomes small. For this reason, the patterning property which stopped easily being able to produce the crack at the time of development and peeling, and was stabilized as a result can be acquired.

[0043] The chemistry magnification mold resist by this invention is the acid sensitivity compound with which the protected alkali fusibility radical \*\*\*\*\* an acid, and serves as alkali fusibility, and a chemistry magnification mold resist which it has preferably combining a polymer, a copolymer (3 it is here and a "copolymer" also contains a multicomponent copolymer rather than a component or it) or a non-polymerization compound, and an acid generator as they described above. Hereafter, this chemistry magnification mold resist and its preparation, and formation of the resist pattern using it are explained to a detail with reference to those desirable modes. In addition, please understand that this invention is not what is limited only to the mode indicated below.

[0044] In the chemistry magnification mold resist by this invention, the protected alkali fusibility radical which is contained in the structural unit of the acid sensitivity compound which is the one main component He is the member preferably chosen from the group which consists of a carboxylic-acid radical, a sulfonic group, an amide group, an imide radical, and a phenolic group. Still more preferably They are the carboxylic acid expressed by a front type (VII) – (XI), the imide radical expressed by the front degree type (XII), and the phenolic group expressed by the front type (XIII).

[0045] For example, the carboxylic-acid radical as a protected alkali fusibility radical can raise the ester which consists of beta-oxyketones, such as ester which is the unit which the protective group \*\*\*\*\* with an acid and produces a carboxylic acid, for example, consists of acetals, such as the 3rd class carbon ester, such as t-butyl ester, t-amyl ester, alpha, and alpha-dimethylbenzyl ester, and tetrahydropyranyl ester, and 3-oxy-cyclohexyl ester, and others.

[0046] the protective group for these carboxylic-acid radicals and other alkali fusibility radicals is not necessarily limited to what is enumerated below — also although kicked, beta-oxyketone radicals, for example, a 3-oxocyclohexyl radical, such as the 3rd class hydrocarbon group, for example, t-butyl etc., and an annular beta-hydroxyketone radical, for example, a mevalonic lactone radical etc., come out preferably.

[0047] Moreover, the acid sensitivity compound used in the chemistry magnification mold resist of this invention can contain the ester and others which are preferably formed from the ester formed from a trialkyl carbinol, the

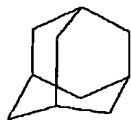
ester formed from an acetal, the ester formed from beta-oxyketone, an alpha-oxy-alkene, or alpha-oxy-cycloalkene in the structural unit.

[0048] Moreover, the alicyclic hydrocarbon radical contained in said alkali fusibility radical includes well-known various radicals in the field of a chemistry magnification mold resist. If a suitable alicyclic hydrocarbon radical shows the example, it will make the following compounds a frame.

(1) Adamantane And the derivative (2) norbornane And the derivative (3) par hydronalium anthracene And the derivative (4) par hydronalium naphthalene and derivative (5) tricyclo -- [ -- 5.2.1.02, 6] Deccan, its derivative (6) bicyclo hexane, its derivative (7) spiro [4, 4] nonane, derivative (8) spiro [4, 5] Deccan, and its derivative -- the compound of these, respectively : expressed with the following structure expressions [0049]

[Formula 37]

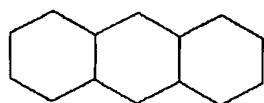
(1)



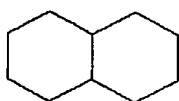
(2)



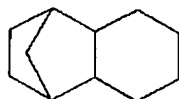
(3)



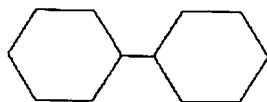
(4)



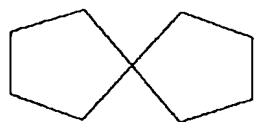
(5)



(6)



(7)



(8)



[0050] Dry etching resistance as described above, desirable [ as alicyclic hydrocarbon, ] what has two or more ring structures, or has the condensed ring and sufficient in the cyclohexyl radical which is a monocycle cannot be acquired in operation of this invention. moreover, the inside of these compounds -- a conventional novolak system resist and a conventional EQC -- or in order to acquire the dry etching resistance beyond it, the condensed rings, such as adamantane, are especially desirable.

[0051] the chemistry magnification mold resist by this invention -- it can be and the acid sensitivity compound contained in it can take the form of a polymer or a copolymer preferably. The acid sensitivity polymer or copolymer used here can be used out of various things, being able to choose it as arbitration. Although an acid sensitivity polymer or a copolymer is not limited to what is enumerated below, it is independent or a thing which it combines and has about the repeat unit (structural unit) preferably chosen from the group which consists of acrylic ester and its derivative, itaconic-acid ester and its derivative, fumaric-acid ester, its derivative, a styrene substitution product, and its derivative. They, that is, these repeat units are because it is more advantageous than other polymers or copolymers in respect of preparation of a polymer or a copolymer and its spreading nature.

[0052] Moreover, an acid sensitivity copolymer is combined with a repeat unit which was described above if needed, and although not necessarily limited to what is enumerated below, it may be prepared using other repeat unit, for example, acrylonitrile, olefin, dienes, or these derivatives. In the acid sensitivity polymer or copolymer of this invention, in order to acquire the adhesion which should be satisfied, it is desirable to use the repeat unit which has a strong polarity. If especially this polymer or copolymer has the repeat unit which is the very thing alkali fusibility in addition to having the alkali fusibility radical which is an indispensable component, it is expected that development will become possible by generation of the little carboxylic acid originating in an alkali fusibility radical etc., and it is still more desirable.

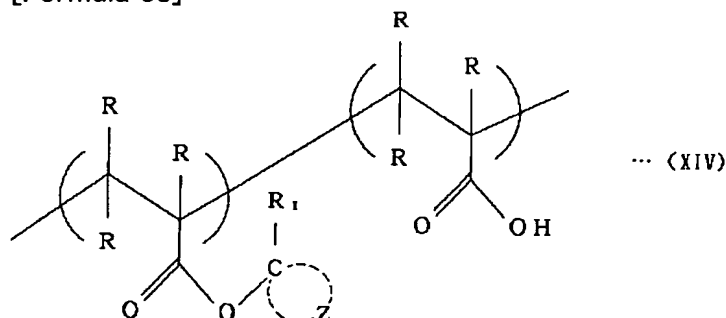
[0053] According to this invention, therefore, the acid sensitivity compound as one component of a resist

ingredient Have taken the form of a copolymer and it adds to the structural unit which the repeat unit described above. the resist ingredient characterized by including the repeat unit which has the alkali fusibility radical from which it can be desorbed with the acid which produces an alkali fusibility radical from the repeat unit which it has in a side chain, and (or) said acid generator, and by which the addition was protected in a side chain is offered.

[0054] The copolymer of this resist ingredient can have preferably the structural unit expressed by a degree type (XIV) or (XV).

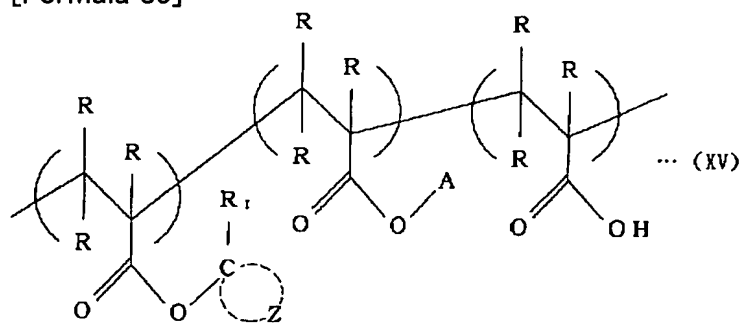
[0055]

[Formula 38]



[0056]

[Formula 39]



[0057] In an upper type, R expresses the alkyl group of the same, the permutation which may differ and has hydrogen, a halogen, or 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or branched chain. RI The alkyl group of the straight chain which has 1-4 carbon atoms, or branched chain may be expressed, and you may be a permutation or unsubstituted any. A Expressing [ and ] the protective group from which it can be desorbed with an acid, Z expresses two or more atoms required to complete an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom of a publication.

[0058] the protective group from which it is desorbed with the acid which the structural unit of a front type (XIV) has alicyclic frames, such as adamantane and norbornane, and is produced from an acid generator, and alkali — it is the example included combining the meltable carboxylic-acid radical. since an acid radical exists in the structure of a resist — the alkali developer of the exposure section after exposure — it melts and \*\*\*\* becomes smooth. Moreover, if the content of the acidic group is controlled, development is possible also for the alkali developer (2.38% tetramethylammonium hydroxide water solution) by which the current standardization is carried out. In this case, as for the content in the resist of the unit containing a carboxylic acid, it is desirable that it is less than [ more than 5 mol %2 mol % ].

[0059] moreover, the protective group from which it is desorbed with the acid which the structural unit of a front type (XV) has alicyclic frames, such as adamantane and norbornane, and is produced from an acid generator — similarly it \*\*\*\*s with an acid — although kicked — the usual protective group (however, when it has the intention of the lithography using ArF excimer laser with a wavelength of 193nm, it is desirable that an aromatic series ring is not contained in a protective group), and alkali — it is the example included combining the meltable carboxylic acid radical. With such resist structure, since a resist can dissolve in alkali even when desorption does not happen, it melts and there is effectiveness to the alkali developer of the exposure section after exposure that \*\*\*\* becomes smooth.

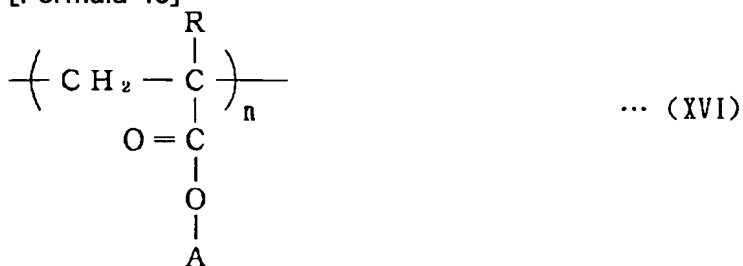
[0060] By the way, the above mentioned degree type (XIV) or the substituent RI in (XV) They can be a methyl group, ethyl groups, those halogenation (chlorination, bromination, etc.) objects, etc. like the above mentioned thing. Moreover, the protective groups A from which it can be desorbed with an acid can be the usual protective group, for example, the 4th class carbon radical, or beta-oxyketone radical, for example, t-butyl, t-amyl group, a 3-oxy-cyclohexyl radical, etc., as described above. Moreover, the alicyclic hydrocarbon radicals completed by Z are adamantane as previously shown by the general formula and its derivative, norbornane and its derivative, a

par hydronalium anthracene and its derivative, par hydronalium naphthalene and its derivative, tricyclo [5.2.1.02, 6] Deccan and its derivative, a bicyclo hexane and its derivative, spiro [4, 4] nonane and its derivative, spiro [4, 5] Deccan, its derivative, etc. preferably.

[0061] It is as follows when a useful acid sensitivity polymer or a useful copolymer is explained still more concretely in this invention with reference to the case where especially an alkali fusibility radical is a carboxylic acid. An acid sensitivity polymer is a meta(acrylate) polymer expressed by the degree type (XVI) preferably.

[0062]

[Formula 40]

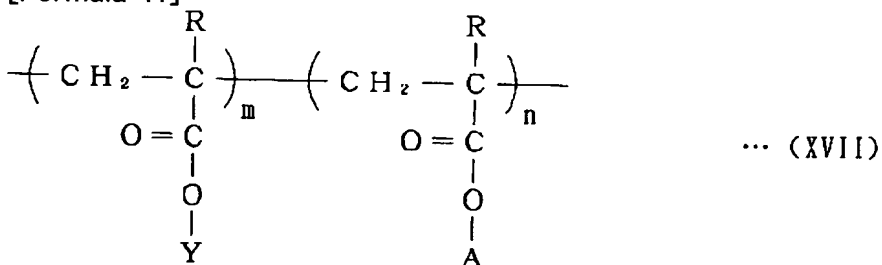


[0063] In an upper type, R expresses a proton (hydrogen), a halogen, a permutation, an unsubstituted alkyl group, for example, a methyl group, or an ethyl group, a methylol radical, etc. A the part of front type (I) - (VI) -- corresponding -- for example, a protective group -- desirable -- the 4th class carbon radical or beta-oxyketone radical -- for example, the alicyclic hydrocarbon radical protected by t-butyl, t-amyl group, the 3-oxy-cyclohexyl radical, etc. -- expressing [ and ] adamantyl, norbornyl, cyclohexyl, tricyclo [5.2.1.0] Deccan, etc. preferably, n expresses the positive integer of arbitration.

[0064] Moreover, acid sensitivity copolymers are a degree type (XVII) and (XVIII) a meta(acrylate) copolymer expressed preferably. In addition, a meta(acrylate) 3 component copolymer can also be constituted according to this.

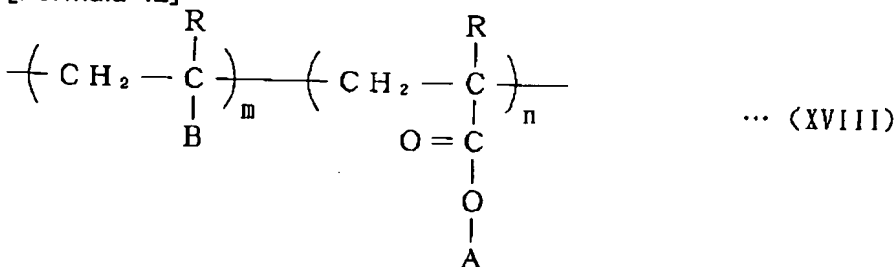
[0065]

[Formula 41]



[0066]

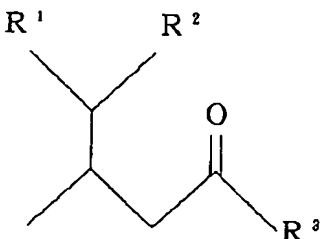
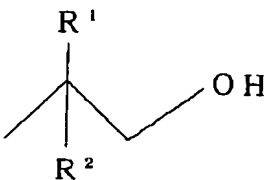
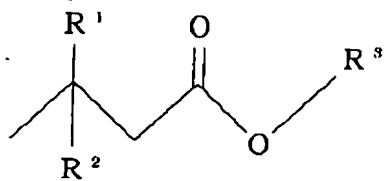
[Formula 42]



[0067] an upper type -- setting -- R, A, and n -- respectively -- said definition -- the same -- Y -- the substituent of arbitration -- desirable -- for example, radical [ of degree types, such as alicyclic radicals, for example, adamantyl, such as ether groups, for example, a phenoxy group etc., such as an alkyl group, for example, t-butyl etc., norbornyl, cyclohexyl, and tricyclo [5.2.1.0] Deccan, ]: [0068]

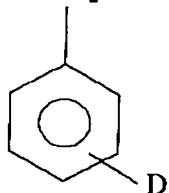
[Formula 43]





[0069] \*\*\*\* -- expressing -- the inside of a formula, and R1, R2 and R3 -- respectively -- others, such as hydrogen, a permutation, an unsubstituted alkyl group or an alkylene group, for example, a methyl group, an ethyl group, and a methylene group, -- expressing -- and B -- the substituent of arbitration -- desirable -- for example, carboxyl group or radical [ of a degree type ]: [0070]

[Formula 44]

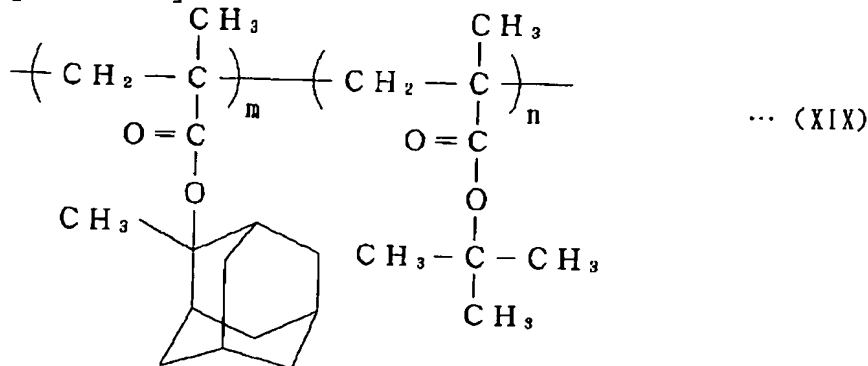


D :  $-OR^4$  ,  $-COOR^4$  又は  $-OCO-R^4$

[0071] Expressing \*\*\*\*, R4 in a formula and Substituent D is hydrogen, a permutation, an unsubstituted alkyl group, for example, a methyl group, or an ethyl group, and l and m express the positive integer of arbitration, respectively. Although the acid sensitivity copolymer which can be advantageously used in this invention is not necessarily limited to the following, it still more specifically includes the following. In addition, m and n in a formula are the same as said definition respectively.

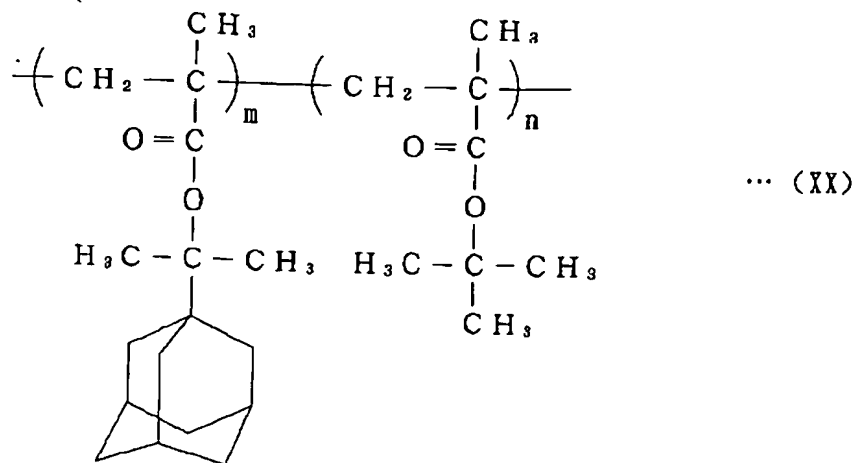
[0072]

[Formula 45]



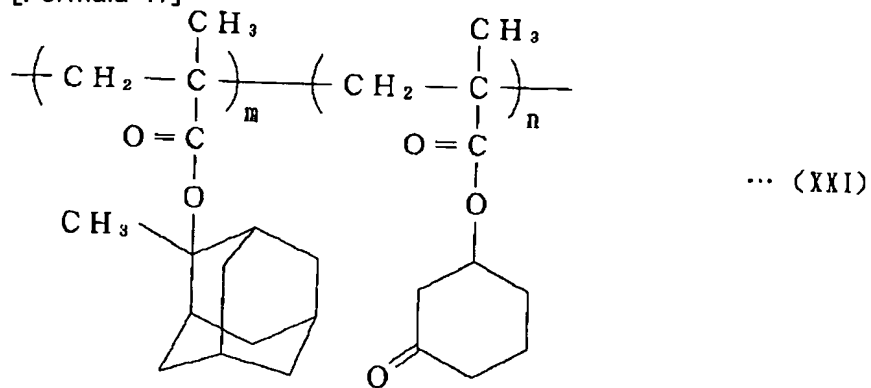
[0073]

[Formula 46]



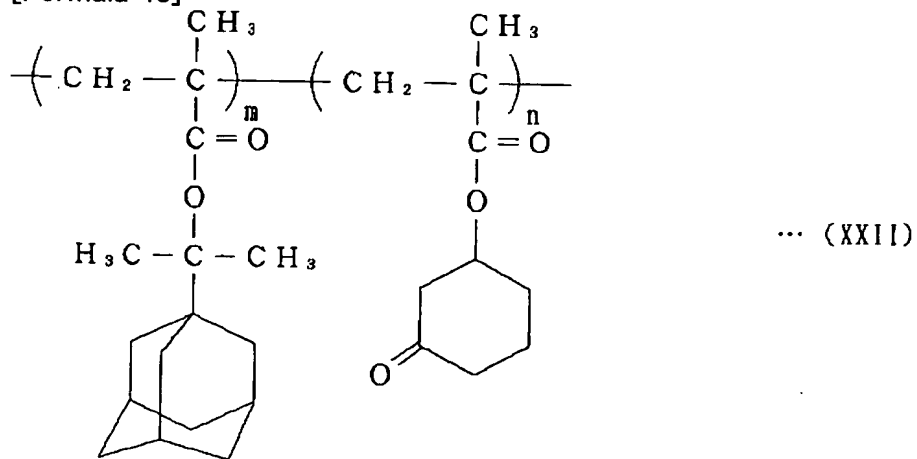
[0074]

[Formula 47]



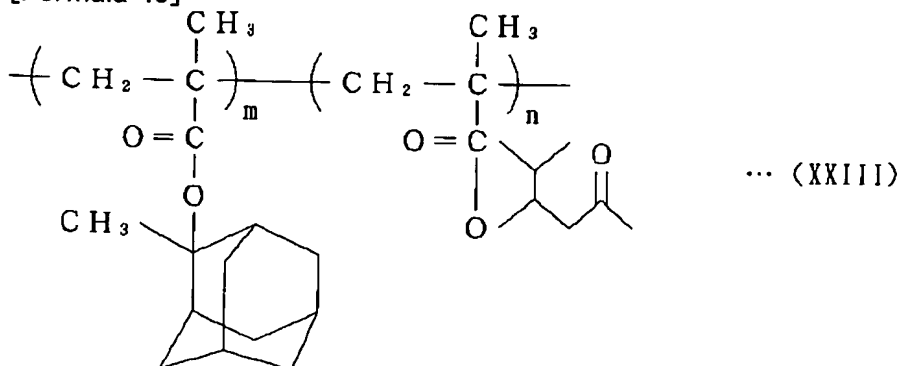
[0075]

[Formula 48]



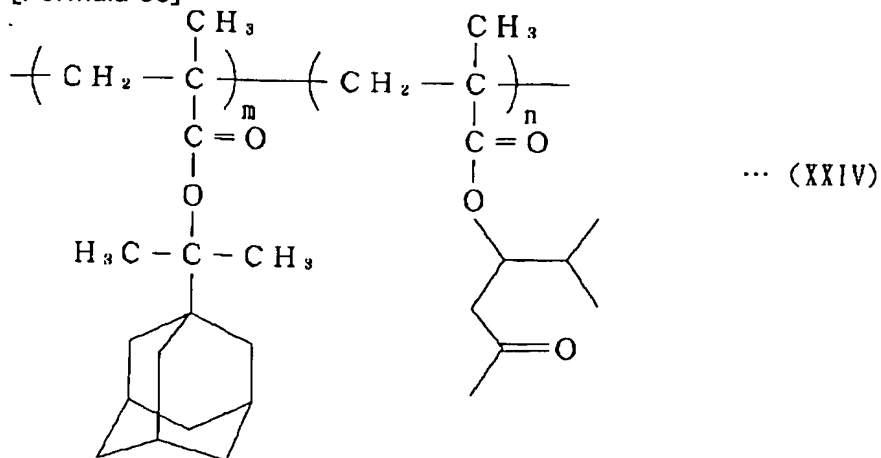
[0076]

[Formula 49]



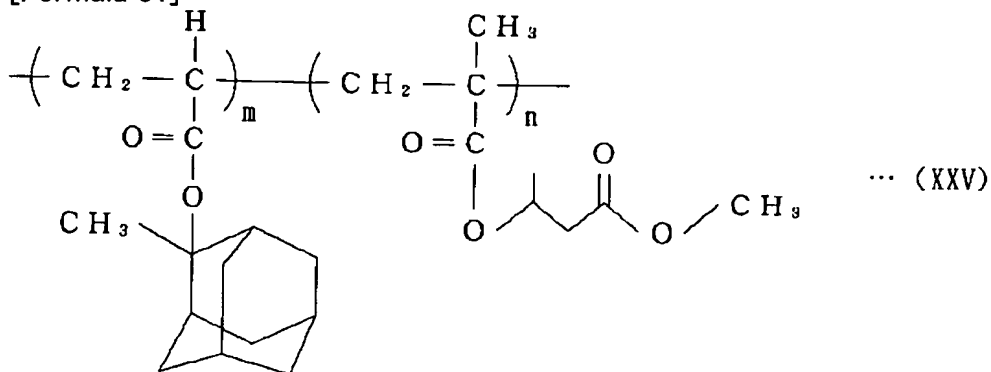
[0077]

[Formula 50]



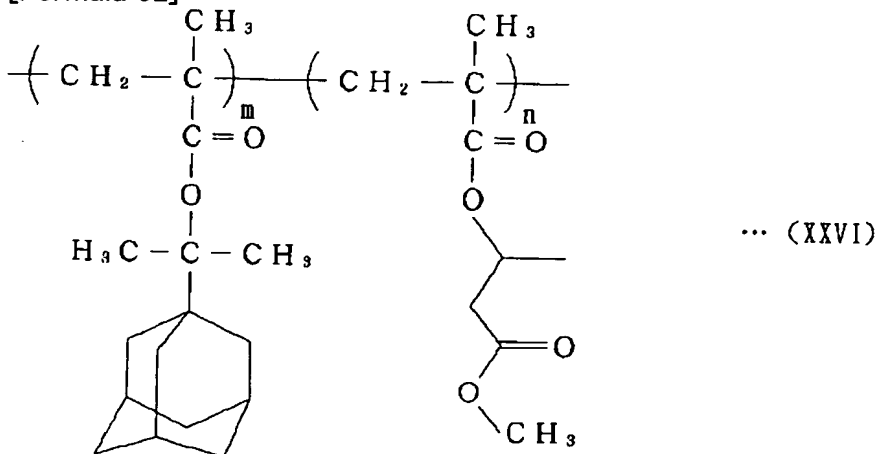
[0078]

[Formula 51]



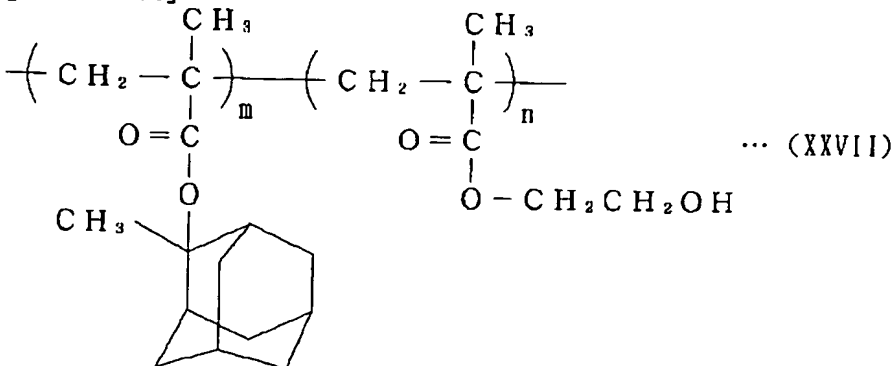
[0079]

[Formula 52]



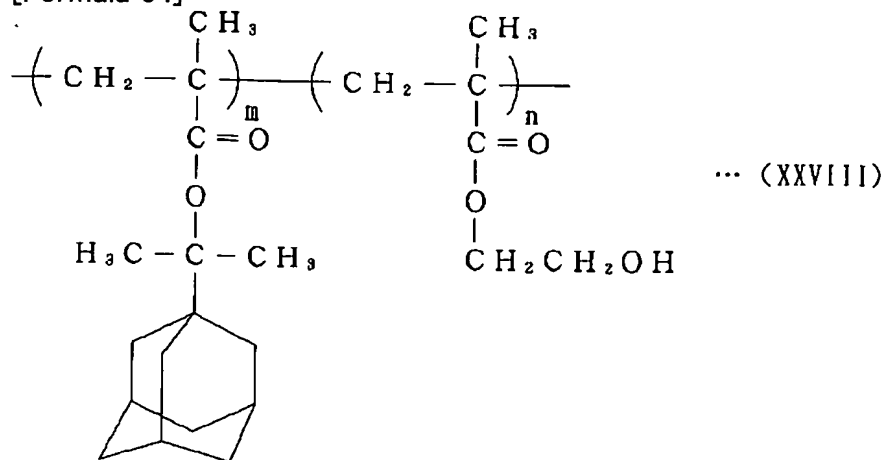
[0080]

[Formula 53]



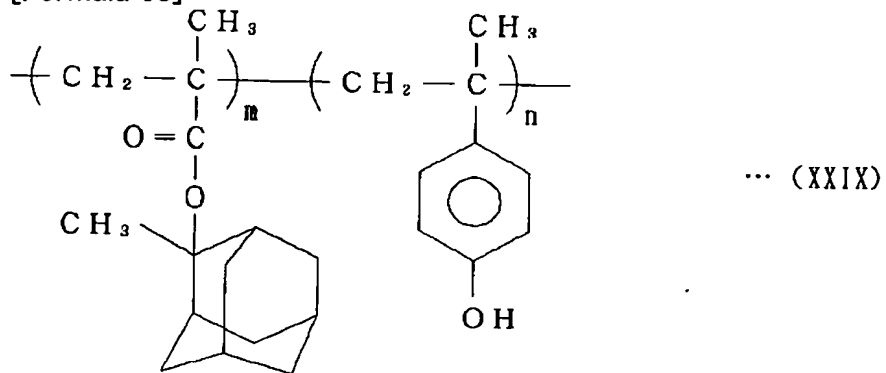
[0081]

[Formula 54]



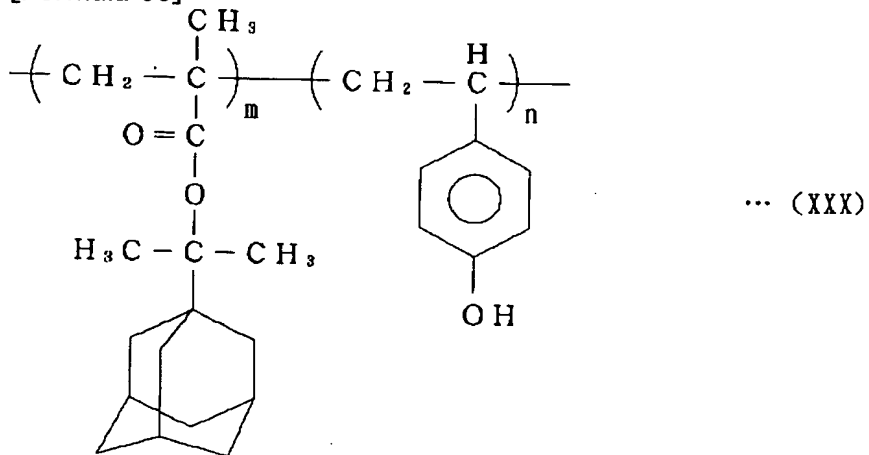
[0082]

[Formula 55]



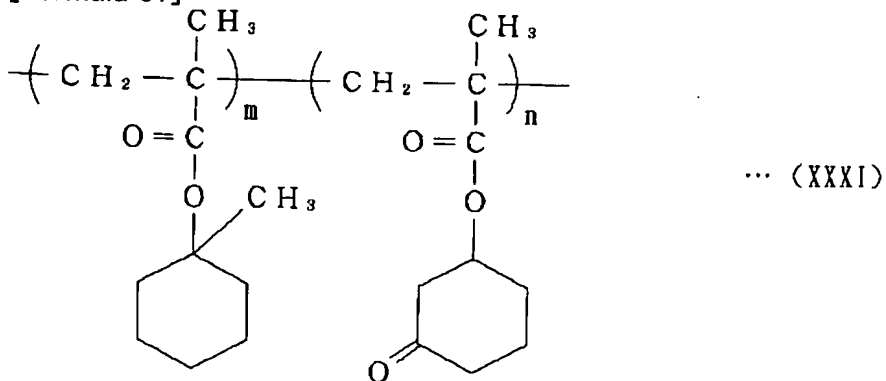
[0083]

[Formula 56]



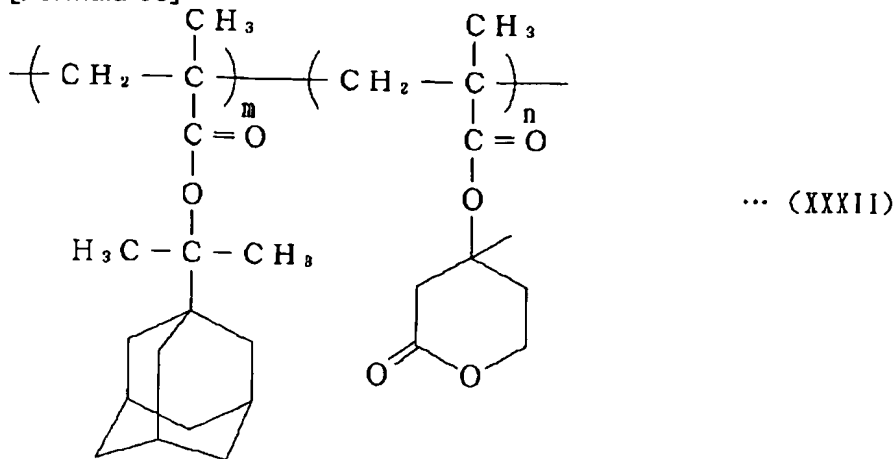
[0084]

[Formula 57]



[0085]

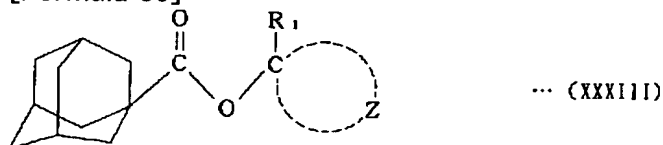
[Formula 58]



[0086] The above mentioned acid sensitivity polymer or the above mentioned copolymer may contain additionally the polymer of alkali fusibility or a copolymer, for example, novolak resin, phenol resin, imide resin, carboxylic-acid content resin, and others if needed. In operation of this invention, the low-molecular compound (especially on this application specifications, it is called a "non-polymerization compound") which replaces with an acid sensitivity polymer or a copolymer which was described above, and carries out a polymerization can be used for the same purpose further again. The non-polymerization compound used here is not limited, especially as long as it has the protected alkali fusibility radical which is the acid sensitivity compound with which the protected alkali fusibility radical \*\*\*\*\* an acid, and serves as alkali fusibility, and contains the part expressed with before type (I) - (VI) in the molecule and the behavior of a publication is presented as described above. Generally, this non-polymerization compound has the ring frame of aromatic series rings, such as an alicyclic ring frame and the benzene ring, the alkyl frame, etc., and a part of those frames are permuted by the radical containing the part expressed with front type (I) - (VI). The following compounds are included although it will not necessarily be limited to what is enumerated below, if a general formula shows the example of a desirable non-polymerization compound. In addition, in a bottom type, RI, and RII, Z and n are the same as the above mentioned definition respectively.

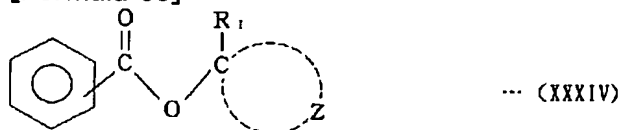
[0087]

[Formula 59]



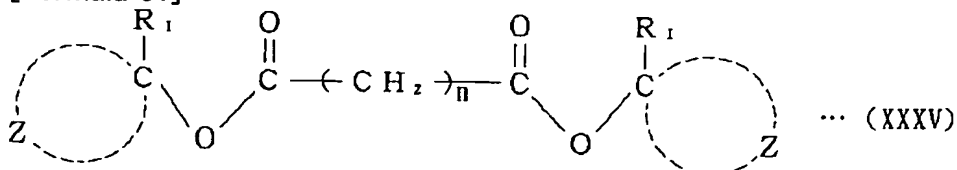
[0088]

[Formula 60]



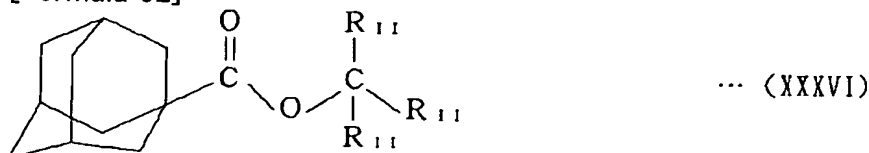
[0089]

[Formula 61]



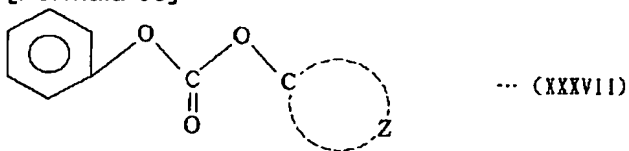
[0090]

[Formula 62]



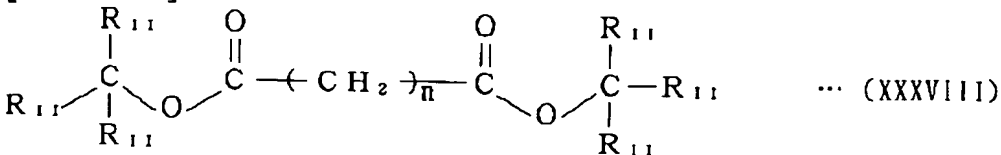
[0091]

[Formula 63]



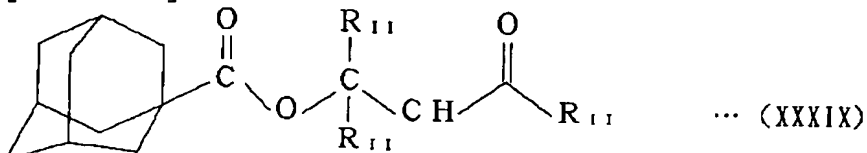
[0092]

[Formula 64]



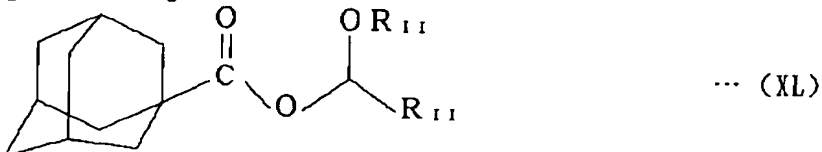
[0093]

[Formula 65]



[0094]

[Formula 66]



[0095] Moreover, these non-polymerization compounds are added to the radical containing the part expressed with front type (I) - (VI) if needed. The unit from which the other protective groups are desorbed with an acid, and produce a carboxylic acid etc., For example, the 3rd class carbon ester, such as t-butyl ester, t-amyl ester, alpha, and alpha-dimethylbenzyl ester, You may have the ester which consists of beta-oxyketones, such as ester which consists of acetals, such as tetrahydropyranyl ester, and 3-oxy-cyclohexyl ester, and others.

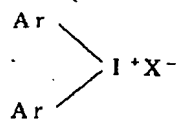
[0096] Those things [ that these non-polymerization compounds use together the polymer or copolymer of alkali fusibility since an expected resist property cannot be done so if independent ] are required. Although the polymer or copolymer of alkali fusibility which can be used here is not necessarily limited to what is indicated below, it includes novolak resin, phenol resin, imide resin, carboxylic-acid content resin, and others. In addition, the mixing ratio of a non-polymerization compound, an alkali fusibility polymer, or a copolymer can be changed in the large range according to the property of the compound to be used, the resist property considered as a request, and other factors.

[0097] Moreover, the acid generator used combining an acid sensitivity polymer, a copolymer, or a non-polymerization compound which was described above in the chemistry magnification mold resist of this invention can be matter which produces proton acid by the exposure of radiations, such as the acid generator generally used in the chemistry of a resist, i.e., ultraviolet rays, far ultraviolet rays, vacuum ultraviolet radiation, an electron ray, an X-ray, and a laser beam. The following is included although a suitable acid generator is not limited to what is enumerated below in operation of this invention.

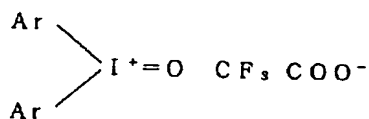
(1) Diazonium salt:  $\text{Ar-N}_2^+\text{X}^-$  expressed by the degree type - (in an upper type, Ar expresses alicyclic or radicals, such as a permutation or an unsubstituted aromatic series radical, for example, a phenyl group etc., and X expresses a halogen, for example, Cl, Br, and I, or F and  $\text{BF}_4$ ,  $\text{BF}_6$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$ ,  $\text{SbF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{ClO}_4$ , or an organic sulfonic-acid anion)

(2) Iodonium salt expressed by the degree type : [0098]

[Formula 67]



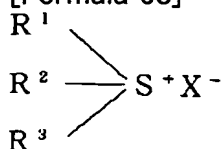
又は



[0099] (In an upper type, Ar and X are the same as said definition)

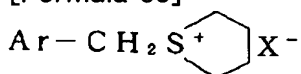
(3) Sulfonium salt expressed by the degree type : [0100]

[Formula 68]



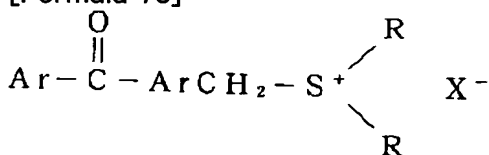
[0101]

[Formula 69]



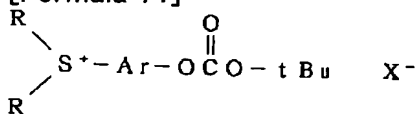
[0102]

[Formula 70]



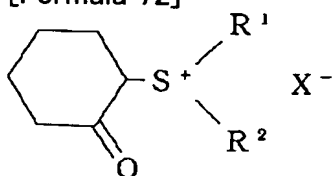
[0103]

[Formula 71]



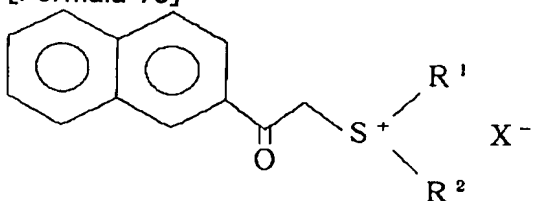
[0104]

[Formula 72]



[0105]

[Formula 73]



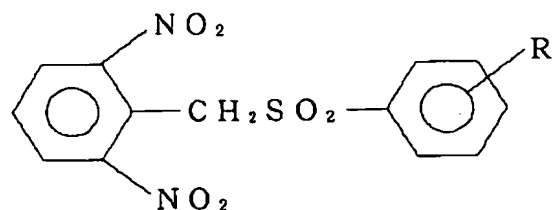
[0106] (In an upper type, R, R1, R2, R3, Ar, and X are the same as said definition respectively, for example, R is a methyl group etc., and R1, R2, and R3 are phenyl groups etc., and tBu is t-butyl)

(4) Sulfonate expressed by the degree type : [0107]

[Formula 74]



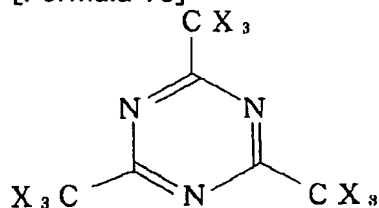
又は



[0108] (In an upper type, Ar and R are the same as said definition)

(5) OKISA azole derivative expressed by the degree type : [0109]

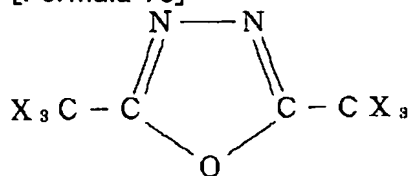
[Formula 75]



[0110] (In an upper type, X is the same as said definition, however it is -CX3 One of the radicals may be a permutation, an unsubstituted aryl group, or an alkenyl radical)

(6) s-triazine derivative expressed by the degree type : [0111]

[Formula 76]

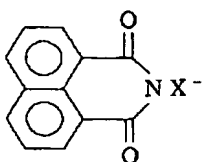
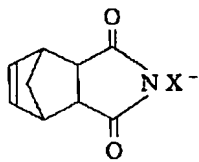
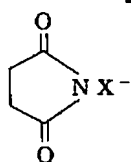


[0112] (In an upper type, X is the same as said definition, however it is -CX3 One of the radicals may be a permutation, an unsubstituted aryl group, or an alkenyl radical)

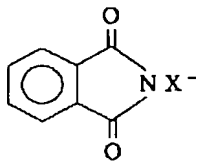
(7) Disulfon derivative:Ar-SO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-Ar expressed by the degree type (in an upper type, Ar is the same as said definition)

(8) Imide compound expressed by the degree type : [0113]

[Formula 77]



又は



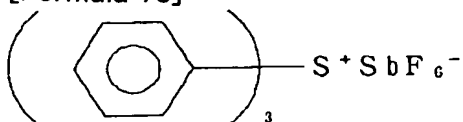
[0114] (In an upper type, X is the same as said definition)

(9) In addition, for example, oxime sulfonate, a diazo naphthoquinone, benzoin tosylate, etc.

When these acid generators show some examples still more concretely, they are the following compounds.

Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate : [0115]

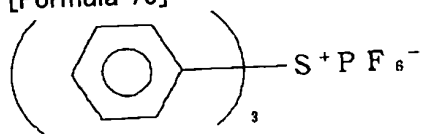
[Formula 78]





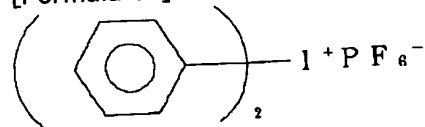
[0116] Triphenyl phosphonium hexafluorophosphate : [0117]

[Formula 79]



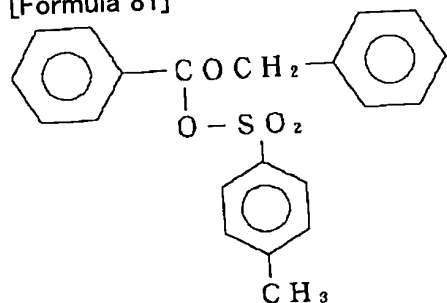
[0118] Diphenyl iodine hexafluorophosphate : [0119]

[Formula 80]



[0120] Benzoin tosylate : [0121]

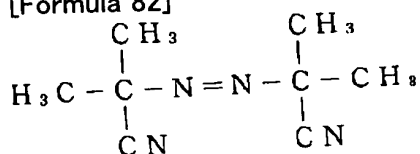
[Formula 81]



[0122] In carrying out this invention, a chemistry magnification mold resist is prepared from an acid sensitivity compound and an acid generator which were described above. For example, preparation of this resist can be prepared in the form of a resist solution according to a conventional method using the technique currently generally performed in the chemistry of a resist. For example, when it is the polymer or copolymer which the acid sensitivity compound which constitutes a resist described above, in existence of a suitable polymerization initiator, an acid generator can be added in the solution of a registration bundle, the polymer subsequently obtained, or a copolymer, and the monomer as which it was chosen for forming the polymer or copolymer can be used as a resist solution. The polymerization conditions and polymerization initiator which are used here can be used out of the thing of the large range used regularly, being able to choose it as arbitration. For example, the following can be mentioned as an example of a suitable polymerization initiator.

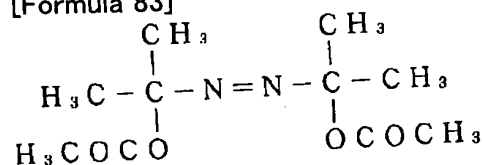
azobisisobutyronitrile (azo-isobutyro-dinitrile) : [0123]

[Formula 82]



[0124] MAIB(dimethyl -2, 2-azo iso screw butyrate) : [0125]

[Formula 83]



[0126] In preparation of a chemistry magnification mold resist, the amount of the acid generator added to an acid sensitivity compound can be changed over the large range, and, generally is about 1 - 15 % of the weight preferably about one to 30% of the weight. Moreover, although it is variously said according to the factor of the class of resist, spreading conditions, and others that the solvent used for preparation of the solution of such a resist can be changed, they are organic solvents, such as a cyclohexane, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), and ethyl lactate, preferably.

[0127] The formation approach of the resist pattern by this invention can be preferably enforced as follows, although it is said through various processes of arbitration that it can carry out. First, the solution of a chemistry

magnification mold resist prepared as mentioned above is applied on a processed substrate. The processed substrate used here may be what kind of substrate usually used in a semiconductor device and other equipments, and, specifically, can raise silicon, an oxide film, polish recon, a nitride, aluminum, etc. It is not necessary to make and these substrates do not need to be full, even if the circuit is already made and jammed. As for these substrates, it is desirable to pretreat with adhesion accelerators, such as hexamethyldisilazane (HMDS), in order to raise adhesion with a resist depending on the case.

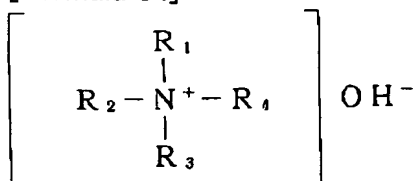
[0128] Spreading of a resist solution can be performed using the coater of daily use of a spin coater, a dip coater, a roller coater, etc. Although it is widely said according to factors, such as the purpose for spending of the resist film, that the thickness of the resist film formed can be changed, the range of it is usually about 0.3–2.0 micrometers. Subsequently, before exposing a radiation alternatively if needed, about 60–150 degrees C of resist film formed at the above-mentioned process are preferably prebaked over about 60 – 180 seconds at the temperature of about 60–100 degrees C. A heating means like a hot plate can be used for this prebaking.

[0129] Moreover, when giving the topcoat film (protective coat) further on the resist film, it can consider as the topcoat film by applying the solution of olefine resin on the resist film with a spin coat method, and performing baking at the temperature around 100 degrees C. Selection exposure of the resist film is carried out with an aligner in ordinary use after prebaking to formation and arbitration of the resist film at a radiation. Suitable aligners are a commercial ultraviolet-rays (far-ultraviolet-rays and vacuum ultraviolet radiation) aligner, an X-ray aligner, an electron beam machine, an excimer stepper, and others. Exposure conditions can choose suitable conditions each time. It is made for an acid to be generated from the acid generator contained in the resist film as a result of this selection exposure.

[0130] Subsequently, the elimination reaction of the protective group which made the acid the catalyst is produced by carrying out after [ exposure ] BEKU (PEB) of the resist film after exposure. BEKU after this exposure can be performed like previous prebaking. For example, about 60–150 degrees C of baking temperature are about 100–150 degrees C preferably. In addition, when the topcoat film is being used together, it is after BEKU after this exposure, and exfoliation removal of it is carried out with an organic solvent before development.

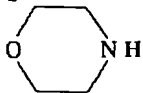
[0131] After completing BEKU after exposure, according to a conventional method, liquid development of the resist film after exposure is carried out. The developer used here can choose a suitable thing as arbitration out of the developer generally used by this technical field. An especially desirable developer is ammonium compound [ of a degree type ]: [0132] as a developer as proposed in the JP,7-23053,A specification quoted previously.

[Formula 84]



[0133] It is morpholine compound [ of (R1, R2, R3, and R4 express among a formula the same, the permutation which may differ and has 1–6 carbon atoms, or an unsubstituted alkyl group, respectively), and a degree type ]: [0134].

[Formula 85]



[0135] Or it is a developer containing the water solution or the alcoholic solution of the mixture. Although the desirable example of the ammonium compound as a developer is not necessarily limited to what is enumerated below, it includes tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH), tetraethylammonium hydroxide (TEAH), tetrapropylammonium hydroxide (TPAH), tetrabutylammonium hydroxide (TBAH), etc.

[0136] These developers are dissolved in water, or it dissolves in alcohol, such as a methanol, ETARU, and isopropyl alcohol, and makes with a developer. the concentration of the dissolving developer can be changed widely -- although kicked -- general -- about 0.1 – 15% of the weight of the range -- it is about 0.1 – 10% of the weight of the range preferably. especially as for developing time, this is not necessarily limited, either -- although kicked -- general -- the range for about 1 – 5 minutes -- it is the range for about 1 – 3 minutes preferably. The resist pattern in which the exposure region of the resist film carries out dissolution removal and which it considers as a request can be obtained as a result of development. At the end, according to a conventional method, with pure water, the rinse also of the obtained resist pattern is carried out, and it is dried.

[0137] So that I may be understood from the above explanation and the following example in this invention As a chemistry magnification mold resist ingredient, are expressed by before type (I) – (VI) in the structure. The solubility of the exposure section increases by using the compound equipped with the deprotection radical in

which the deprotection radical which has the part permuted by the low-grade alkyl group with one piece suitable for the carbon atom which has an alicyclic radical and constitutes the ring frame, or its ring frame is carrying out the ester bond via one or more other atoms. Since development advances smoothly, the stiffness which can reduce peeling and the crack of the resist film, and can acquire the stable patterning property, or originates in an alicyclic hydrocarbon radical can be reduced, and the stable patterning property can be acquired.

[0138] the deprotection radical used in this invention can do so the effectiveness in which it has become clear that remarkable effectiveness is especially done so in the chemistry resist which consists of an alicyclic unit and a deprotection unit and which may be satisfied in the case of other resists, also although kicked. In addition, as a resist which does remarkable effectiveness so especially, as described above, the resin containing alicyclic radicals, such as adamantane and its derivative, norbornane and its derivative, tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] Deccan, and its derivative, can be mentioned.

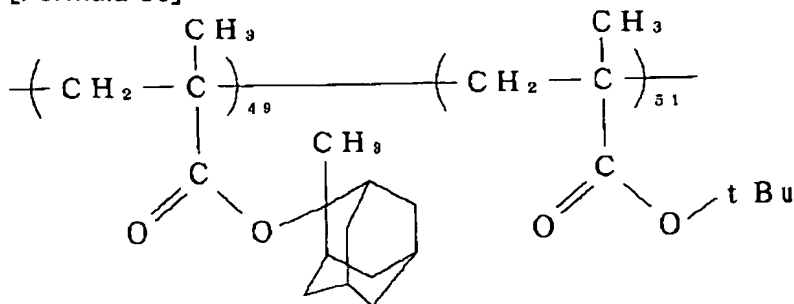
[0139]

[Example] Subsequently, this invention is explained with reference to some of the examples. In addition, please understand that the following example is not that to which it is a mere example and this invention is limited by this.

The example 1 methacrylic-acid 2-methyl adamantyl monomer and the Al Lil acid t-butyl monomer were taught to the polymerization container at a rate of 4:6, and it considered as the 1,4-dioxane solution of two mols / L. A polymerization initiator and azobisisobutyronitoriru (azo-isobutyro-dinitrile) were added in % of the amount of five mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. 2-methyl adamantyl methacrylate / t-butyl acrylate copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0140]

[Formula 86]



[0141] For the presentation ratio (m:n), 49:51 and weight average molecular weight (Mw) were [ 6890 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 1.89.

15% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate were added to 2-methyl adamantyl methacrylate / t-butyl acrylate copolymer prepared in the example 2 aforementioned example 1, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate.

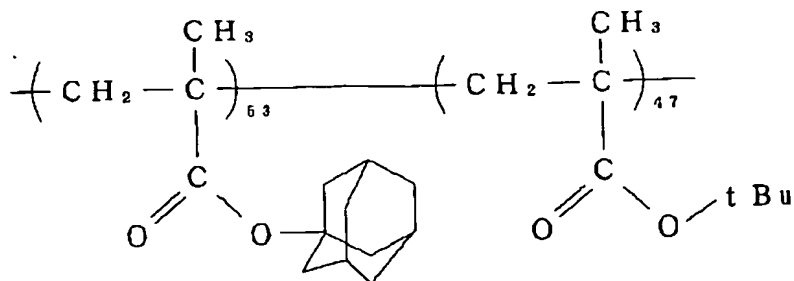
[0142] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (the NIKON CORP. make, NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 130 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in the 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 21.2 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution -- 0.275 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 3 aforementioned example 2. However, in this example, as a developer, it replaced with the 0.27-N TMAH water solution, and the tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) water solution of this concentration (0.27Ns) was used. The same resist pattern as the case of said example 2 which may be satisfied is Eth=28.6 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution = 0.275 micrometers It was obtained by L&S.

Example 4 (example of a comparison)

The technique of a publication was repeated for said Example 1 and Example 2. However, it is expressed with this example to said example 1 by the degree type by the technique of a publication for a comparison, and, for 53:47 and weight average molecular weight (Mw), 3830 and a degree of dispersion (Mw/Mn) are [ the presentation ratio (m:n) ] adamantyl methacrylate / t-butyl acrylate copolymer [ of 2.1 ]: [0143].

[Formula 87]

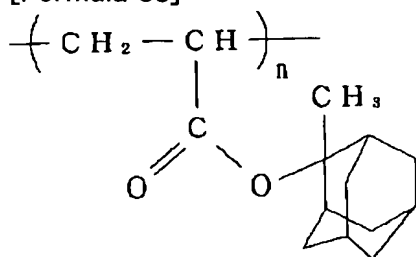


[0144] It prepared. Also although the resist process was carried out for said example 2 like a publication and it excelled in it using the obtained copolymer, a pattern was not obtained at all.

The example 5 acrylic-acid 2-methyl adamantyl monomer was taught to the polymerization container, and it considered as the toluene solution of two mols / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of two mols in this toluene solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using a methanol as a precipitant after the conclusion of a polymerization. 2-methyl adamantyl acrylate polymer (n in a formula is the number of repeat units required to obtain the following molecular weight) expressed by the degree type was obtained.

[0145]

[Formula 88]



[0146] Weight average molecular weight (Mw) was [ 8950 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained polymer ] 1.8.

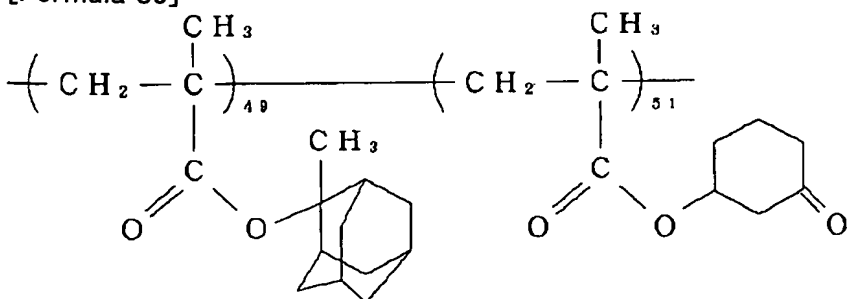
15% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate were added to 2-methyl adamantyl acrylate polymer prepared in the example 6 aforementioned example 5, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate.

[0147] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (the NIKON CORP. make, NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 130 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in the 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 32 mJ/cm2 it is -- resolution -- 0.30 micrometers It was L&S.

The example 7 methacrylic-acid 2-methyl adamantyl monomer and the methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomer were taught to the polymerization container at a rate of 4:6, and it considered as the toluene solution of two mols / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of five mols in this toluene solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using a methanol as a precipitant after the conclusion of a polymerization. 2-methyl adamantyl methacrylate / 3-oxocyclohexyl methacrylate copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0148]

[Formula 89]



[0149] For the presentation ratio (m:n), 49:51 and weight average molecular weight (Mw) were [ 14400 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.30.

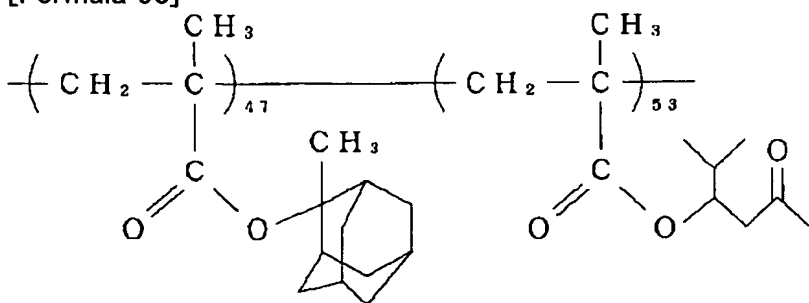
5% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate were added to 2-methyl adamantyl methacrylate / 3-oxocyclohexyl methacrylate copolymer prepared in the example 8 aforementioned example 7, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate.

[0150] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (the NIKON CORP. make, NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in the 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 9.6 mJ/cm2 it is -- resolution -- 0.275 micrometers It was L&S.

An example 9 methacrylic-acid 2-methyl adamantyl monomer and methacrylic-acid 3-oxo-- 1 and 1-dimethyl PUCHIRU monomer was taught to the polymerization container at a rate of 4:6, and it considered as the 1,4-dioxane solution of two mols / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of five mols in this dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. 2-methyl adamantyl methacrylate / 3-oxo-expressed by the degree type - 1 and 1-dimethyl butyl methacrylate copolymer was obtained.

[0151]

[Formula 90]



[0152] For the presentation ratio (m:n), 47:53 and weight average molecular weight (Mw) were [ 7420 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.40.

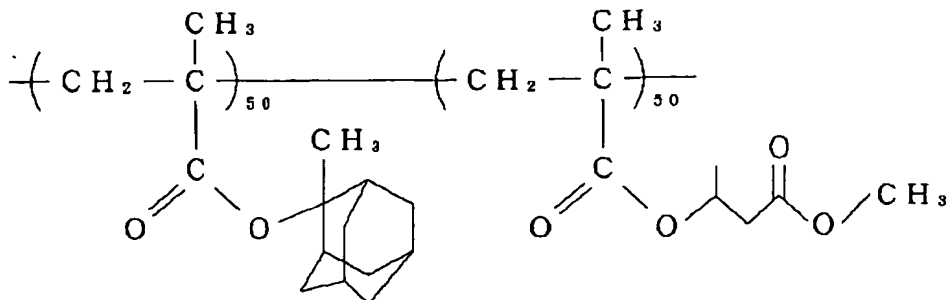
2-methyl adamantyl methacrylate / 3-oxo-prepared in the example 10 aforementioned example 9 - 5% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate were added to 1 and 1-dimethyl butyl methacrylate copolymer, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate.

[0153] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (the NIKON CORP. make, NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 130 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in the 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 32 mJ/cm2 it is -- resolution -- 0.325 micrometers It was L&S.

The example 11 methacrylic-acid 2-methyl adamantyl monomer and the methacrylic-acid 3-methacryloyloxy methyl butyrate monomer were taught to the polymerization container at a rate of 4:6, and it considered as the 1,4-dioxane solution of two mols / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of two mols in this dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. 2-methyl adamantyl methacrylate / 3-methacryloyloxy butanoic acid methyl methacrylate copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0154]

[Formula 91]



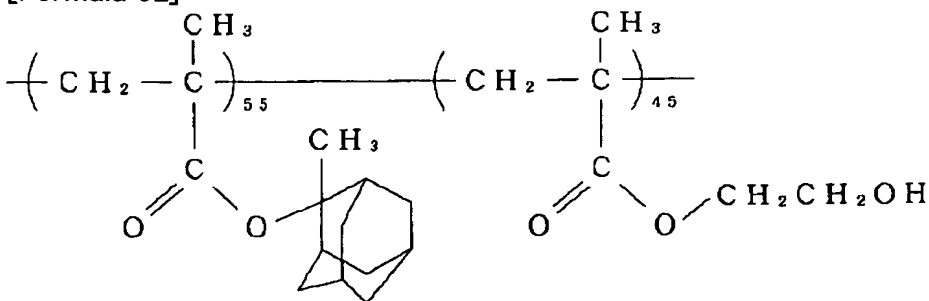
[0155] For the presentation ratio (m:n), 50:50 and weight average molecular weight ( $M_w$ ) were [ 12090 and degree of dispersion ( $M_w/M_n$ ) of the obtained copolymer ] 1.95.

15% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate were added to 2-methyl adamantyl methacrylate / 3-methacryloyloxy butanoic acid methyl methacrylate copolymer prepared in the example 12 aforementioned example 11, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate.

[0156] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (the NIKON CORP. make, NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 130 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in the 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation in this example -- 29 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution -- 0.30 micrometers It was L&S.

The technique of a publication is repeated for the example 13 aforementioned example 11, and it is expressed by the degree type, and, for 55:45 and weight average molecular weight ( $M_w$ ), 11520 and a degree of dispersion ( $M_w/M_n$ ) are [ the presentation ratio (m:n) ] 2-methyl adamantyl methacrylate / 2-hydroxyethyl methacrylate copolymer [ of 2.38 ]: [0157].

[Formula 92]



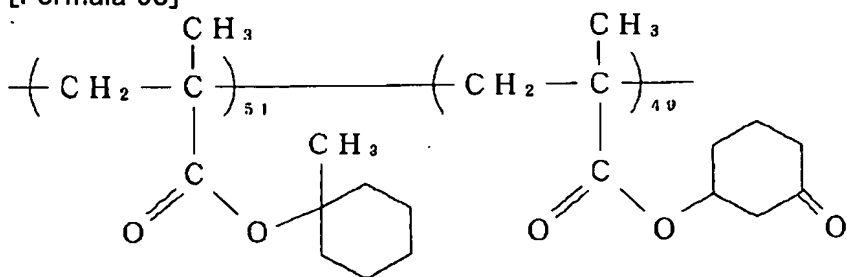
[0158] It prepared. Subsequently, 15% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate were added to 2-methyl adamantyl methacrylate / 2-hydroxyethyl methacrylate copolymer prepared as mentioned above, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate.

[0159] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (the NIKON CORP. make, NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 130 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in the 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation in this example -- 12 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution -- 0.325 micrometers It was L&S.

The example 14 methacrylic-acid 2-methylcyclohexyl monomer and the methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomer were taught to the polymerization container at a rate of 4:6, and it considered as the toluene solution of two mols / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of five mols in this toluene solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using a methanol as a precipitant after the conclusion of a polymerization. 2-methylcyclohexyl methacrylate / 3-oxocyclohexyl methacrylate copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0160]

[Formula 93]



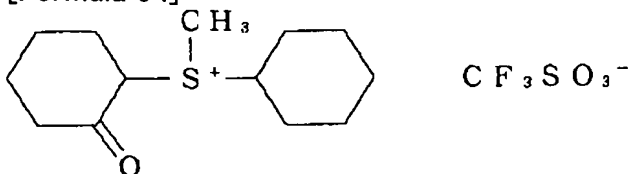
[0161] For the presentation ratio (m:n), 51:49 and weight average molecular weight (Mw) were [ 7115 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 1.9.

5% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate were added to 2-methylcyclohexyl methacrylate / 3-oxocyclohexyl methacrylate copolymer prepared in the example 15 aforementioned example 14, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate.

[0162] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (the NIKON CORP. make, NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 130 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in the 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 7.2 mJ/cm2 it is -- resolution -- 0.275 micrometers It was L&S.

2-oxocyclohexyl methylcyclohexyl sulfonium TORIKURORO sulfonate expressed by 2-methyl adamantyl methacrylate / 3-oxocyclohexyl methacrylate copolymer prepared in the example 16 aforementioned example 7 by 5% of the weight of the acid generator, and the degree type : [0163]

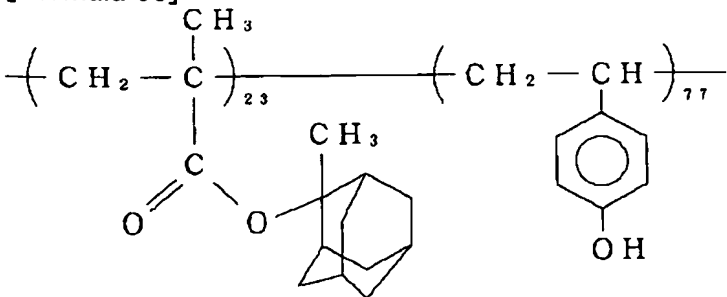
[Formula 94]



[0164] It added and dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate. Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF aligner (the NIKON CORP. make, NA=0.55) after completion of prebaking at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 130 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in the 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 6 mJ/cm2 it is -- resolution -- 0.20 micrometers It was L&S.

2-methyl adamantyl methacrylate / p-vinyl phenol expressed by the 17th example type (presentation ratio = 23:77, weight-average-molecular-weight (Mw) =6480, degree-of-dispersion =3.1) : [0165]

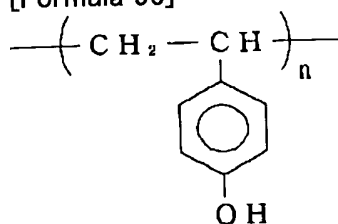
[Formula 95]



[0166] It was alike, 2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate were added, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.7

micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate. Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (the NIKON CORP. make, NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 130 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in the 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 82 mJ/cm2 it is -- resolution -- 0.325 micrometers It was L&S. 2-methyl adamantyl acrylate polymer prepared in the example 18 aforementioned example 5, weight-average-molecular-weight (Mw) =8950, and a degree of dispersion = the polyvinyl phenol, weight-average-molecular-weight (Mw) =5150, and degree-of-dispersion =2.8which are expressed by the degree type in 1.8 : [0167]

[Formula 96]

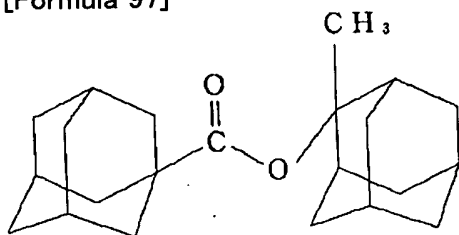


[0168] It was alike, and added at 20% of the weight of a rate, 5 more% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate were added, and the obtained mixture was dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate.

[0169] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (the NIKON CORP. make, NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 110 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in the 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 8.9 mJ/cm2 it is -- resolution -- 0.325 micrometers It was L&S.

The same polyvinyl phenol as what was used in the example 19 aforementioned example 18, weight-average-molecular-weight (Mw) =5150, and a degree of dispersion = 1-adamantyl carboxylic-acid 2-methyl adamantyl ester expressed to 2.8 by the degree type : [0170]

[Formula 97]



[0171] It added at 30% of the weight of a rate, 5 more% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate were added, and the obtained mixture was dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate.

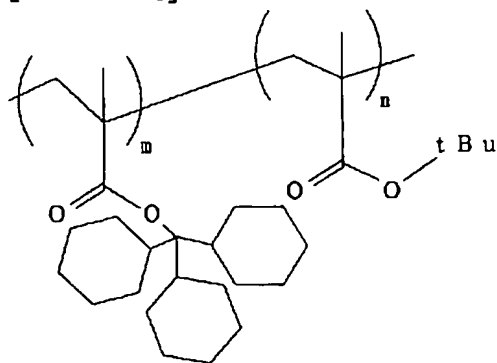
[0172] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (the NIKON CORP. make, NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 110 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in the 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 11 mJ/cm2 it is -- resolution -- 0.35 micrometers It was L&S.

It was expressed by the 20th example type and the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 23000 was prepared.



[0173]

[Formula 98]



[0174] 2% of the weight of the acid generator of a copolymer and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to this copolymer, and it dissolved in ethyl lactate (EL) so that copolymer concentration might become 15 % of the weight. The spin coat of the obtained resist solution was carried out on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 1 minute at 100 degrees C on the hot plate. The resist film of 1.0 micrometers of thickness was obtained.

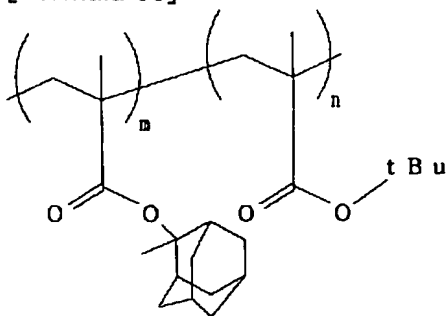
[0175] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the ArF excimer laser contact aligner (NA=0.55) after completion of prebaking at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film immediately after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out on the 150-degree C hot plate. Then, the resist film was developed for 60 seconds by the alkali developer by TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD., and MMD-3, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a pattern, and peeling. Resolution is 0.50 micrometers. It was L&S (Rhine - and - tooth space).

Example 21 (example of a comparison)

The technique of a publication was repeated for said example 20. However, for the comparison, it was expressed with this example by the degree type, and the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 14000 was prepared by it.

[0176]

[Formula 99]

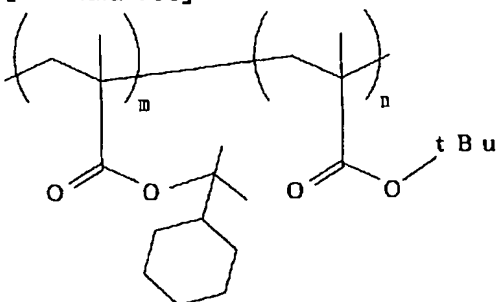


[0177] 0.50 micrometers Also although a resist pattern is obtained and it excels by the resolving power of L&S (Rhine - and - tooth space), the crack has been produced around a pattern.

The technique of a publication was repeated for the example 22 aforementioned example 20. However, it was expressed with this example by the degree type, and the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 18000 was prepared by it.

[0178]

[Formula 100]



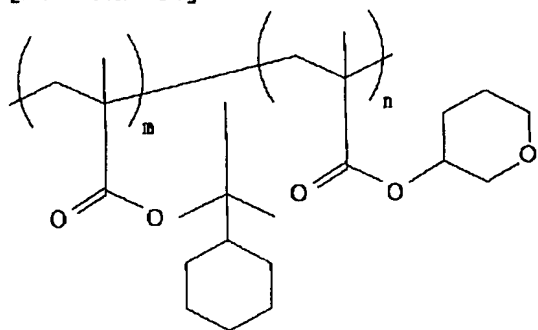
[0179] It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a

pattern, and peeling. Resolution is 0.50 micrometers. It was L&S (Rhine – and – tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 23 aforementioned example 20. However, it was expressed with this example by the degree type, and the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 11000 was prepared by it.

[0180]

[Formula 101]

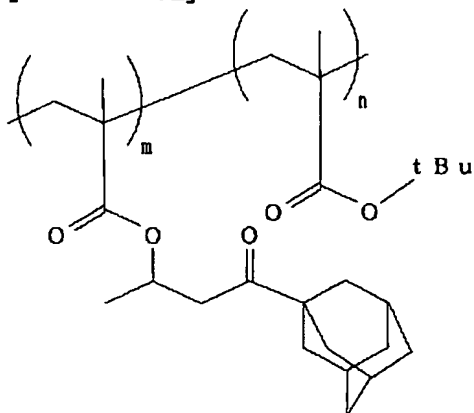


[0181] It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a pattern, and peeling. Resolution is 0.50 micrometers. It was L&S (Rhine – and – tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 24 aforementioned example 20. However, it was expressed with this example by the degree type, and the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 8000 was prepared by it.

[0182]

[Formula 102]

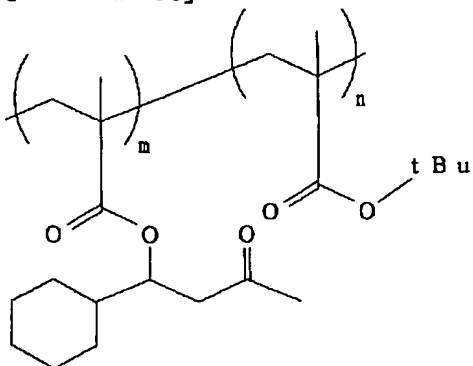


[0183] It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a pattern, and peeling. Resolution is 0.50 micrometers. It was L&S (Rhine – and – tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 25 aforementioned example 20. However, it was expressed with this example by the degree type, and the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 9000 was prepared by it.

[0184]

[Formula 103]



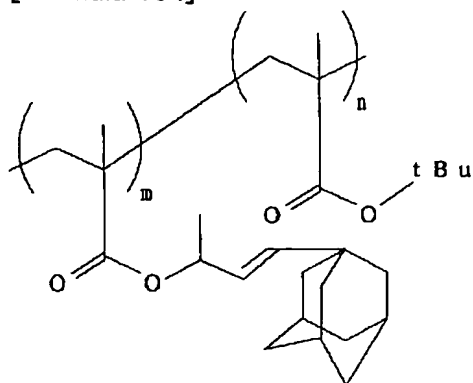
[0185] It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a pattern, and peeling. Resolution is 0.50 micrometers. It was L&S (Rhine – and – tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 26 aforementioned example 20. However, it was expressed with this example by the degree type, and the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5

and whose weight average molecular weight (Mw) is 7800 was prepared by it.

[0186]

[Formula 104]

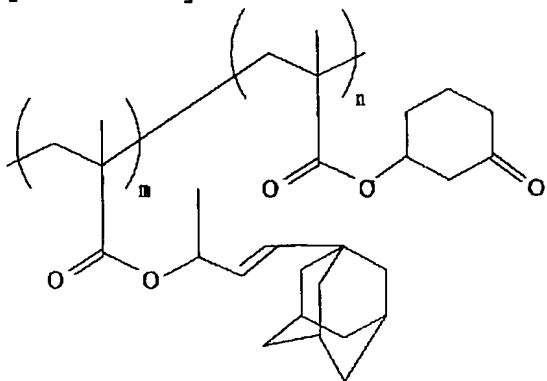


[0187] It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a pattern, and peeling. Resolution is 0.50 micrometers. It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 27 aforementioned example 20. However, it was expressed with this example by the degree type, and the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 6500 was prepared by it.

[0188]

[Formula 105]

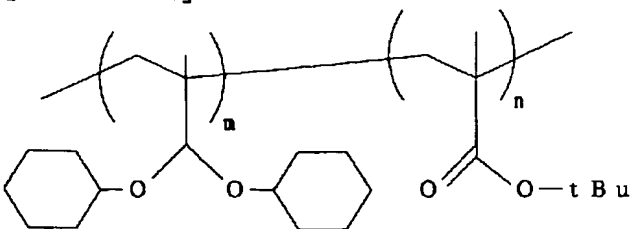


[0189] It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a pattern, and peeling. Resolution is 0.50 micrometers. It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 28 aforementioned example 20. However, it was expressed with this example by the degree type, and the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 16000 was prepared by it.

[0190]

[Formula 106]

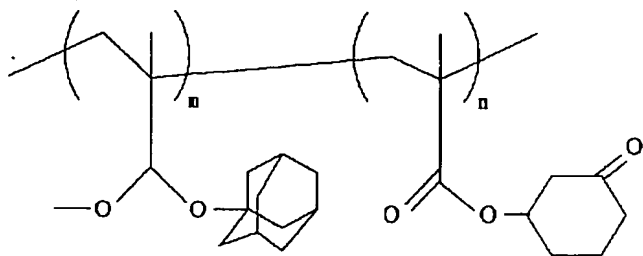


[0191] It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a pattern, and peeling. Resolution is 0.60 micrometers. It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 29 aforementioned example 20. However, it was expressed with this example by the degree type, and the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 12500 was prepared by it.

[0192]

[Formula 107]

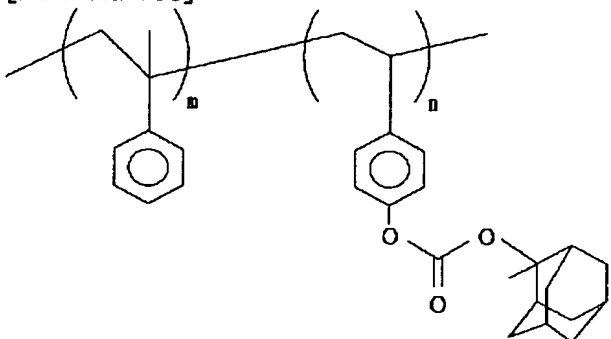


[0193] It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a pattern, and peeling. Resolution is 0.50 micrometers. It was L&S (Rhine – and – tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 30 aforementioned example 20. However, in this example, it was expressed by the degree type, the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 18000 was prepared, and it replaced with the ArF excimer laser contact aligner as a source of exposure, and the far-ultraviolet-rays light contact aligner was used.

[0194]

[Formula 108]

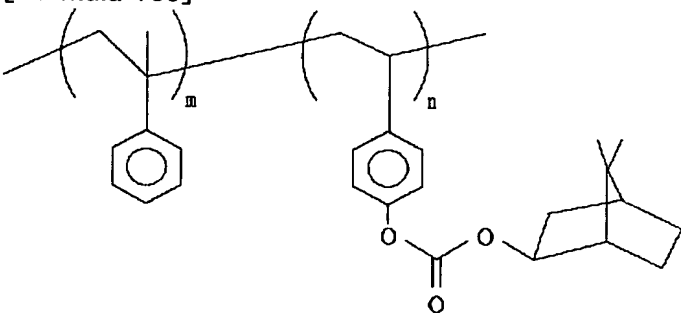


[0195] It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a pattern, and peeling. Resolution is 0.50 micrometers. It was L&S (Rhine – and – tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 31 aforementioned example 20. However, in this example, it was expressed by the degree type, the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 17500 was prepared, and it replaced with the ArF excimer laser contact aligner as a source of exposure, and the far-ultraviolet-rays light contact aligner was used.

[0196]

[Formula 109]

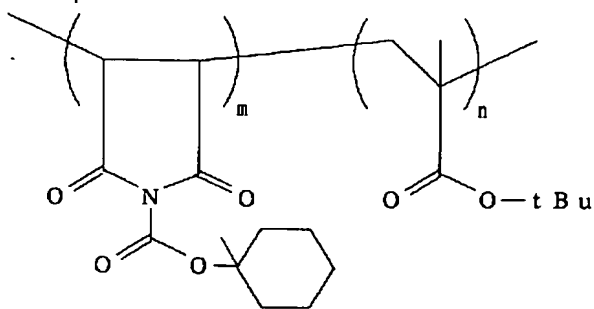


[0197] It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a pattern, and peeling. Resolution is 0.55 micrometers. It was L&S (Rhine – and – tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 32 aforementioned example 20. However, it was expressed with this example by the degree type, and the copolymer whose presentation ratio (m:n) of the is 5:5 and whose weight average molecular weight (Mw) is 9500 was prepared by it.

[0198]

[Formula 110]

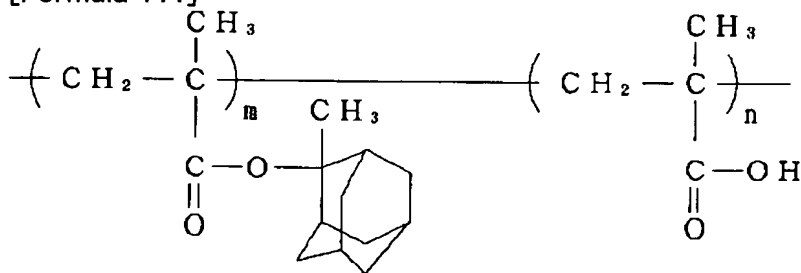


[0199] It was obtained without the resist pattern as the mask size used for exposure producing the crack of a pattern, and peeling. Resolution is 0.60 micrometers. It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 33 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl monomer and the methacrylic-acid monomer were taught to the polymerization container at a rate of 7:3, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutyronitrile (azo-isobutyro-dinitrile) were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / methacrylic-acid copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0200]

[Formula 111]



[0201] For the presentation ratio (m:n), 7:3 and weight average molecular weight (Mw) were [ 8500 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.10.

2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / methacrylic-acid copolymer prepared in the example 34 aforementioned example 33, and it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

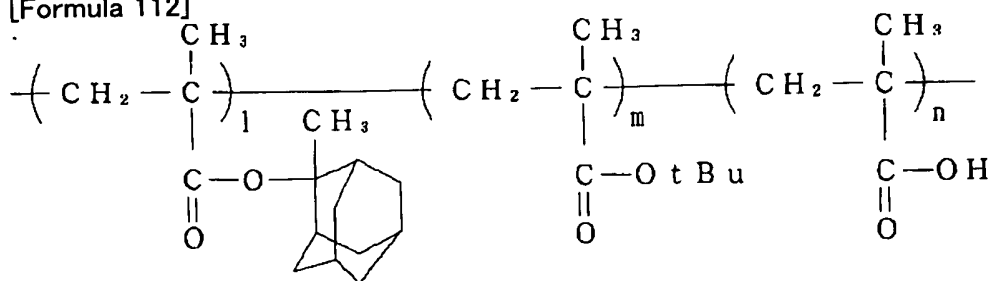
[0202] Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner (NA=0.55) after completion of prebaking at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.118% of the weight of the tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 21.5 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution -- 0.175 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 35 aforementioned example 34. However, in this example, as an aligner, it replaced with the ArF excimer aligner, the KrF excimer stepper (NA=0.45) was used, and the KrF laser beam with a wavelength of 248nm performed selection exposure. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. In addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example is 1.48 mJ/cm<sup>2</sup>, and resolution is 0.275 micrometers. It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 36 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl monomer, the t-butyl methacrylate monomer, and the methacrylic-acid monomer were taught to the polymerization container at a rate of 8:7:5, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutyronitrile were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / t-butyl methacrylate / methacrylic-acid copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0203]

[Formula 112]



[0204] For the presentation ratio (l:m:n), 50:29:21 and weight average molecular weight (Mw) were [ 7800 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.20.

2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO3 CF3) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / t-butyl methacrylate / methacrylic-acid copolymer prepared in the example 37 aforementioned example 36, and it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

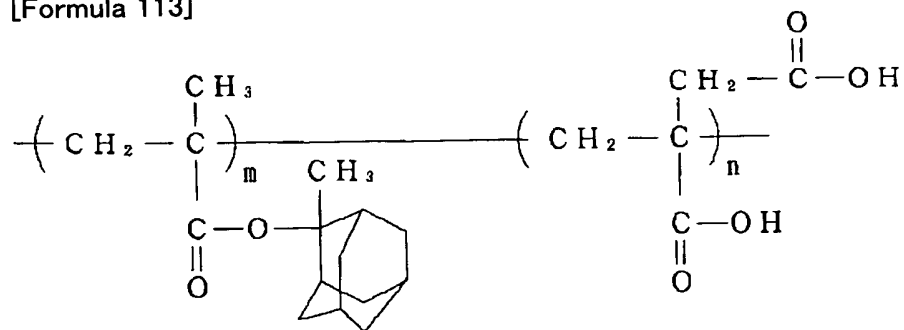
[0205] Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner (NA=0.55) after completion of prebaking at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.118% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 1.4 mJ/cm2 it is -- resolution was 0.170micromL&S (Rhine - and - tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 38 aforementioned example 37. However, in this example, as an aligner, it replaced with the ArF excimer aligner, the KrF excimer stepper (NA=0.45) was used, and the KrF laser beam with a wavelength of 248nm performed selection exposure. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. In addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example is 14.4 mJ/cm2, and resolution is 0.250 micrometers. It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 39 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl monomer and the itaconic-acid monomer were taught to the polymerization container at a rate of 9:1, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / itaconic-acid copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0206]

[Formula 113]



[0207] For the presentation ratio (m:n), 88:12 and weight average molecular weight (Mw) were [ 6700 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.18.

2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO3 CF3) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / itaconic-acid copolymer prepared in the example 40 aforementioned example 39, and it dissolved in ethyl lactate (EL). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0208] Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner (NA=0.55) after completion of prebaking at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then,

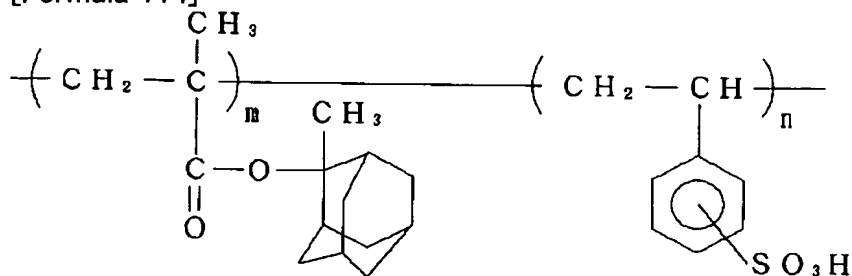
the resist film was developed for 60 seconds in 0.118% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation in this example -- 2.8 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution was 0.175micromL&S (Rhine - and - tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 41 aforementioned example 40. However, in this example, as an aligner, it replaced with the ArF excimer aligner, the KrF excimer stepper (NA=0.45) was used, and the KrF laser beam with a wavelength of 248nm performed selection exposure. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. In addition, the \*\* value energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation in this example is 25.0 mJ/cm<sup>2</sup>, and resolution is 0.275 micrometers. It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 42 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl monomer and the vinylbenzene sulfonic-acid monomer were taught to the polymerization container at a rate of 8:2, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / vinylbenzene sulfonic-acid copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0209]

[Formula 114]



[0210] For the presentation ratio (m:n), 76:24 and weight average molecular weight ( $M_w$ ) were [ 6400 and degree of dispersion ( $M_w/M_n$ ) of the obtained copolymer ] 2.42.

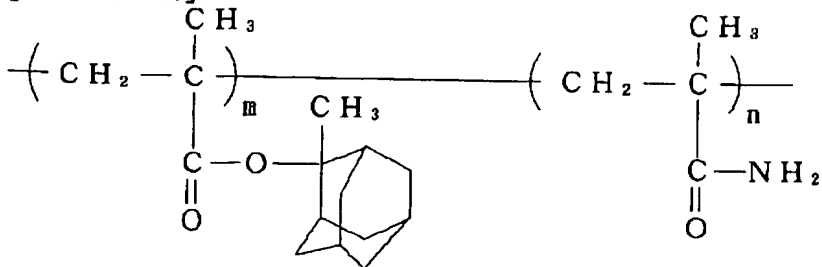
2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / vinylbenzene sulfonic-acid copolymer prepared in the example 43 aforementioned example 42, and it dissolved in ethyl lactate (EL). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0211] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.236% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation in this example -- 12.4 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution -- 0.250 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 44 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl monomer and the methacrylic-acid amide monomer were taught to the polymerization container at a rate of 7:3, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / methacrylic-acid amide copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0212]

[Formula 115]



[0213] For the presentation ratio (m:n), 75:25 and weight average molecular weight (Mw) were [ 7600 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.13.

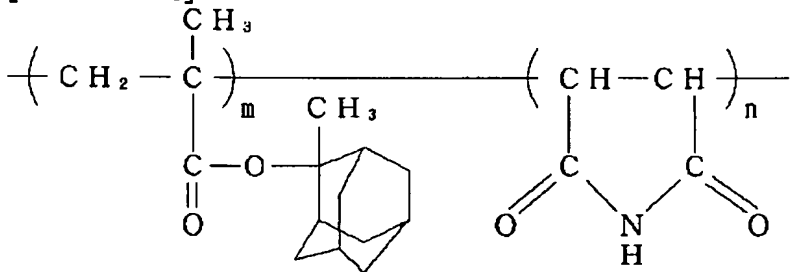
2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / methacrylic-acid amide copolymer prepared in the example 45 aforementioned example 44, and it dissolved in ethyl lactate (EL). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0214] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.236% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 24.0 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution -- 0.275 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 46 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl monomer and the maleimide monomer were taught to the polymerization container at a rate of 7:3, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / maleimide copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0215]

[Formula 116]



[0216] For the presentation ratio (m:n), 71:29 and weight average molecular weight (Mw) were [ 8200 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.55.

2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / maleimide copolymer prepared in the example 47 aforementioned example 46, and it dissolved in ethyl lactate (EL). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

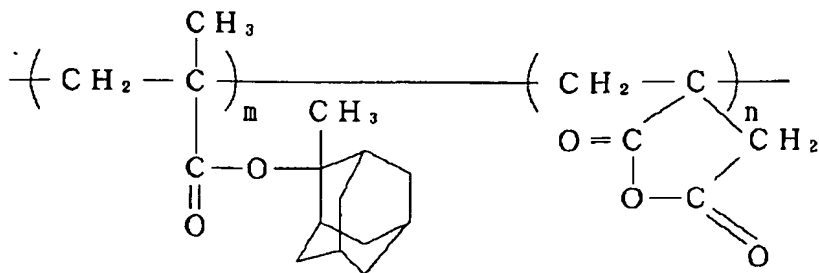
[0217] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.236% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 30.0 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution -- 0.275 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 48 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl monomer and the itaconic-acid-anhydride monomer were taught to the polymerization container at a rate of 8:2, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / itaconic-acid-anhydride copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0218]

[Formula 117]





[0219] For the presentation ratio (m:n), 72:28 and weight average molecular weight (Mw) were [ 8700 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.31.

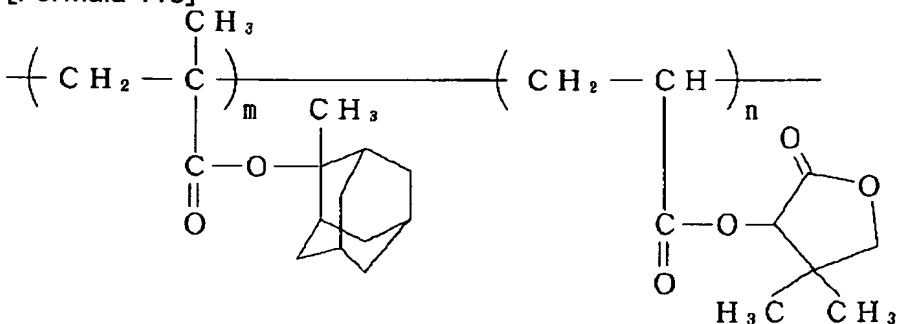
2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / itaconic-acid-anhydride copolymer prepared in the example 49 aforementioned example 48, and it dissolved in ethyl lactate (EL). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0220] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.118% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 26.1 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution -- 0.275 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 50 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl monomer and alpha-acrylic-acid-(R)-(+)-beta, and beta-dimethyl-gamma-butyrolactone monomer was taught to the polymerization container at a rate of 7:3, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. the methacrylic-acid 2-methyl -2 expressed by the degree type -- the - adamantyl / alpha-acrylic-acid-(R)-(+)-beta and beta-dimethyl-gamma-butyrolactone copolymer was obtained.

[0221]

[Formula 118]



[0222] For the presentation ratio (m:n), 74:26 and weight average molecular weight (Mw) were [ 6200 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.25.

Example 51 -- the methacrylic-acid 2-methyl -2 prepared in said example 50 -- 2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the - adamantyl / alpha-acrylic-acid-(R)-(+)-beta and beta-dimethyl-gamma-butyrolactone copolymer, and it dissolved in ethyl lactate (EL). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0223] Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner (NA=0.55) after completion of prebaking at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 2.38% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 1.9 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution was 0.170micromL&S (Rhine - and - tooth space).

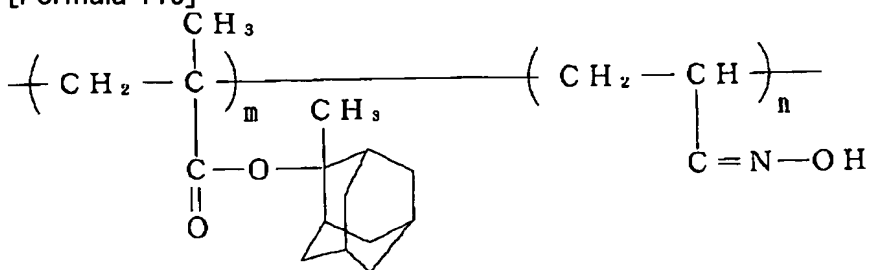
The technique of a publication was repeated for the example 52 aforementioned example 51. However, in this example, as an aligner, it replaced with the ArF excimer aligner, the KrF excimer stepper (NA=0.45) was used,

and the KrF laser beam with a wavelength of 248nm performed selection exposure. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. In addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example is 15.0 mJ/cm<sup>2</sup>, and resolution is 0.250 micrometers. It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 53 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl monomer and the vinyl hydroxyl oxime monomer were taught to the polymerization container at a rate of 4:6, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / vinyl hydroxyl oxime copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0224]

[Formula 119]



[0225] For the presentation ratio (m:n), 66:44 and weight average molecular weight (Mw) were [ 6200 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.08.

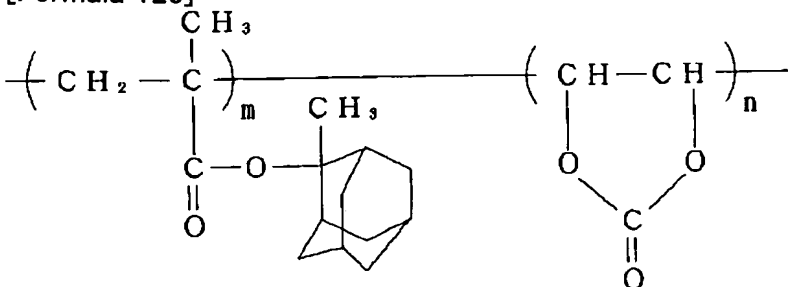
2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / vinyl hydroxyl oxime copolymer prepared in the example 54 aforementioned example 53, and it dissolved in ethyl lactate (EL). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0226] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 2.38% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 34.0 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution was 0.275micromL&S (Rhine - and - tooth space).

The example 55 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl monomer and the vinyl carbonate monomer were taught to the polymerization container at a rate of 1:9, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / vinyl carbonate copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0227]

[Formula 120]



[0228] For the presentation ratio (m:n), 82:18 and weight average molecular weight (Mw) were [ 9300 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 1.99.

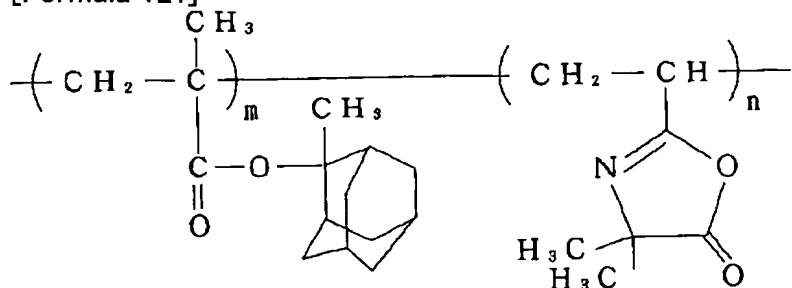
2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / vinyl carbonate copolymer prepared in the example 56 aforementioned example 55, and it dissolved in ethyl lactate (EL). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0229] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 2.38% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 31.0 mJ/cm2 it is -- resolution was 0.275micromL&S (Rhine - and - tooth space).

The example 57 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl monomer and the vinyl aza-lactone monomer were taught to the polymerization container at a rate of 7:3, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / vinyl aza-lactone copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0230]

[Formula 121]



[0231] For the presentation ratio (m:n), 71:29 and weight average molecular weight (Mw) were [ 10200 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 1.61.

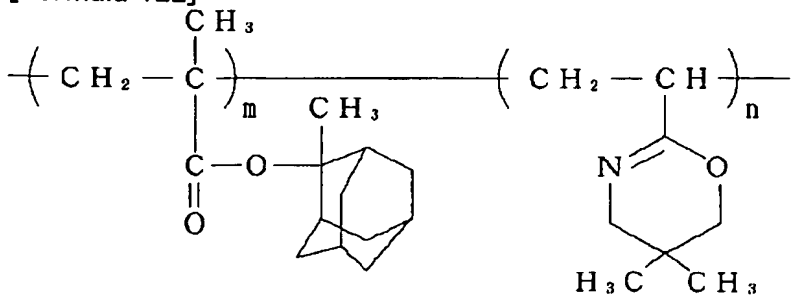
2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO3 CF3) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / vinyl aza-lactone copolymer prepared in the example 58 aforementioned example 57, and it dissolved in ethyl lactate (EL). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0232] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.118% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 28.2 mJ/cm2 it is -- resolution -- 0.250 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 59 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl monomer and the vinyl oxazine monomer were taught to the polymerization container at a rate of 7:3, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / vinyl oxazine copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0233]

[Formula 122]



[0234] For the presentation ratio (m:n), 70:30 and weight average molecular weight (Mw) were [ 11000 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 1.59.

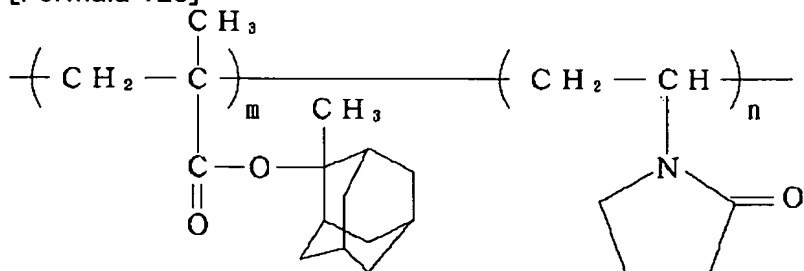
2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / vinyl oxazine copolymer prepared in the example 60 aforementioned example 59, and it dissolved in ethyl lactate (EL). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0235] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.118% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 27.5 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution -- 0.250 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 61 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl monomer and the vinyl-pyrrolidone monomer were taught to the polymerization container at a rate of 7:3, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutyronitrile were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / vinyl PIRONIDON copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0236]

[Formula 123]



[0237] For the presentation ratio (m:n), 68:32 and weight average molecular weight (Mw) were [ 9000 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 1.89.

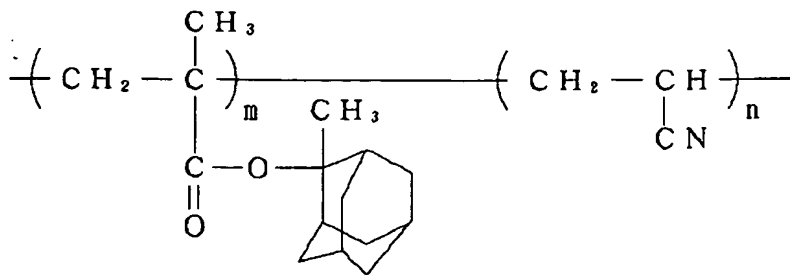
2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / vinyl PIRONIDON copolymer prepared in the example 62 aforementioned example 61, and it dissolved in ethyl lactate (EL). The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0238] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.118% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 30.5 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution -- 0.275 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 63 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl monomer and the acrylonitrile monomer were taught to the polymerization container at a rate of 1:1, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutyronitrile were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / acrylonitrile copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0239]

[Formula 124]



[0240] For the presentation ratio (m:n), 80:20 and weight average molecular weight (Mw) were [ 6000 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.35.

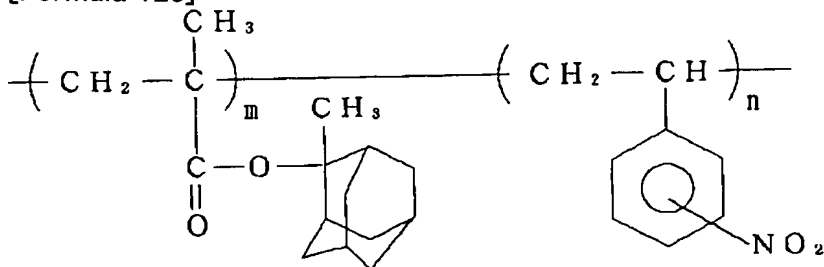
2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / acrylonitrile copolymer prepared in the example 64 aforementioned example 63, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0241] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 2.38% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 38.2 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution was 0.275micromL&S (Rhine - and - tooth space).

The example 65 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl monomer and the nitro styrene monomer were taught to the polymerization container at a rate of 7:3, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / nitro styrene copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0242]

[Formula 125]



[0243] For the presentation ratio (m:n), 74:26 and weight average molecular weight (Mw) were [ 14000 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 1.79.

2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl / nitro styrene copolymer prepared in the example 66 aforementioned example 65, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

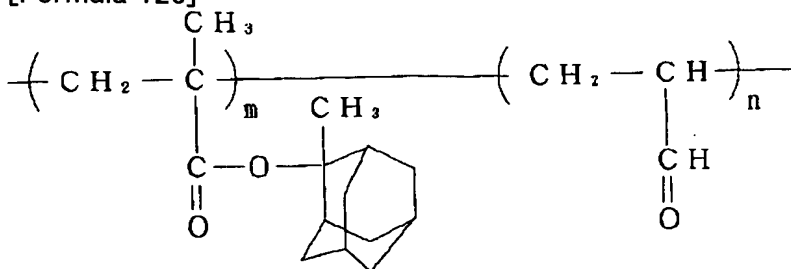
[0244] Selection exposure of the obtained resist film was carried out by the KrF excimer stepper (NA=0.45) after completion of prebaking at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 2.38% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 37.5 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution was 0.275micromL&S (Rhine - and - tooth space).

The example 67 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl monomer and the acrolein monomer were taught to the polymerization container at a rate of 1:1, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-

hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / acrolein copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0245]

[Formula 126]



[0246] For the presentation ratio (m:n), 70:30 and weight average molecular weight (Mw) were [ 10000 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 2.10.

2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / acrolein copolymer prepared in the example 68 aforementioned example 67, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

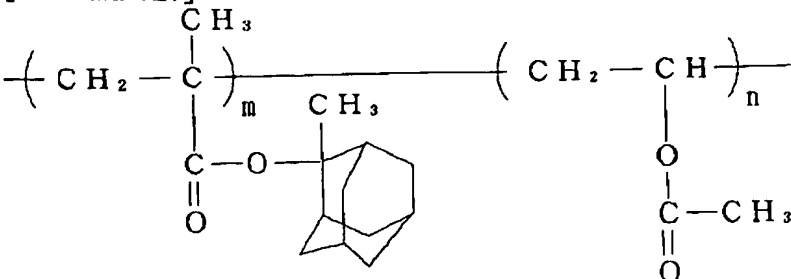
[0247] Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner (NA=0.55) after completion of prebaking at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 2.38% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 1.4 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution was 0.170micromL&S (Rhine - and - tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 69 aforementioned example 68. However, in this example, it replaced with the ArF excimer aligner, the KrF excimer stepper (NA=0.45) was used as an aligner, and the KrF laser beam with a wavelength of 248nm performed selection exposure. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 21.0 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution -- 0.250 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 70 methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl monomer and the vinyl acetate monomer were taught to the polymerization container at a rate of 7:3, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutyronitrile were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / vinyl acetate copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0248]

[Formula 127]



[0249] For the presentation ratio (m:n), 74:26 and weight average molecular weight (Mw) were [ 8200 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 1.82.

2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) were added to the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl / vinyl acetate copolymer prepared in the example 71 aforementioned example 70, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

[0250] Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner (NA=0.55) after completion of prebaking at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Then, PEB during

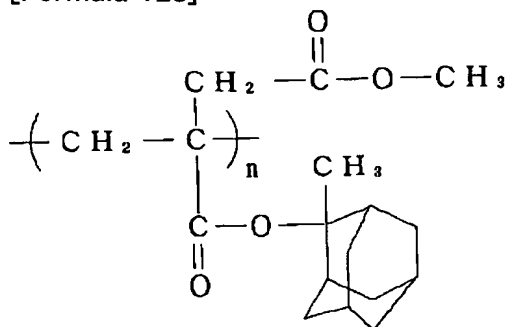
60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 2.38% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 2.2 mJ/cm2 it is -- resolution was 0.170micromL&S (Rhine - and - tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 72 aforementioned example 71. However, in this example, it replaced with the ArF excimer aligner, the KrF excimer stepper (NA=0.45) was used as an aligner, and the KrF laser beam with a wavelength of 248nm performed selection exposure. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 22.0 mJ/cm2 it is -- resolution -- 0.250 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 73 itaconic-acid-alpha-2-methyl-2-adamanthyl-beta-methyl monomer was taught to the polymerization container, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using a methanol as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The itaconic-acid-alpha-2-methyl-2-adamanthyl-beta-methyl polymer expressed by the degree type was obtained.

[0251]

[Formula 128]



[0252] Weight average molecular weight (Mw) was [ 18000 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained polymer ] 1.66.

2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO3 CF3) were added to the itaconic-acid-alpha-2-methyl-2-adamanthyl-beta-methyl polymer prepared in the example 74 aforementioned example 73, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate.

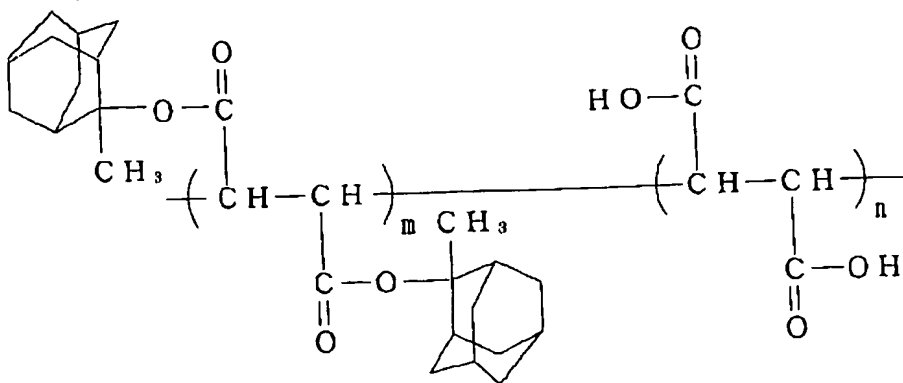
[0253] Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner (NA=0.55) after completion of prebaking at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 2.38% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 2.0 mJ/cm2 it is -- resolution was 0.175micromL&S (Rhine - and - tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 75 aforementioned example 74. However, in this example, it replaced with the ArF excimer aligner, the KrF excimer stepper (NA=0.45) was used as an aligner, and the KrF laser beam with a wavelength of 248nm performed selection exposure. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 28.5 mJ/cm2 it is -- resolution -- 0.275 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

The example 76 fumaric-acid screw-2-methyl-2-adamanthyl monomer and the fumaric-acid monomer were taught to the polymerization container at a rate of 9:1 by the mole ratio, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and the polymerization was carried out over about 8 hours at 80 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The fumaric-acid screw-2-methyl-2-adamanthyl / fumaric-acid copolymer expressed by the degree type were obtained.

[0254]

[Formula 129]



[0255] For the presentation ratio (m:n), 95:5 and weight average molecular weight ( $M_w$ ) were [ 5100 and degree of dispersion ( $M_w/M_n$ ) of the obtained copolymer ] 2.84.

2% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) were added to the fumaric-acid screw-2-methyl-2-adamantyl / fumaric-acid copolymer prepared in the example 77 aforementioned example 76, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained resist solution was carried out by 0.4 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by HMDS, and it was prebaked for 60 seconds at 120 degrees C on the hot plate. Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner (NA=0.55) after completion of prebaking at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Then, PEB during 60 seconds of the resist film after exposure (after [ exposure ] BEKU) was carried out at 150 degrees C. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.118% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation in this example -- 2.8 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution was 0.180micromL&S (Rhine - and - tooth space).

The technique of a publication was repeated for the example 78 aforementioned example 77. However, in this example, it replaced with the ArF excimer aligner, the KrF excimer stepper (NA=0.45) was used as an aligner, and the KrF laser beam with a wavelength of 248nm performed selection exposure. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. in addition, the \*\* value energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation in this example -- 30.5 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- resolution - - 0.275 micrometers It was L&S (Rhine - and - tooth space).

Example 79-2-methyl adamantyl methacrylate and a methacrylic acid were taught to the polymerization container at a rate of 9:1 by the mole ratio, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutyronitrile were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and it was made to hold over about 7 hours at 80 degrees C. Then, this system of reaction was dissolved in the tetrahydrofuran (THF), the obtained solution was thrown in in a lot of methanols, and precipitate was carried out the \*\* exception. 2-methyl adamantyl methacrylate / methacrylic-acid copolymer was obtained at 44% of yield. The presentation ratio was 9:1 and the weight average molecular weight ( $M_w$ ) of the obtained copolymer was 9600.

5% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate (TPSSbF<sub>4</sub>) were added to 2-methyl adamantyl methacrylate / methacrylic-acid copolymer prepared in the example 80 aforementioned example 79, and it dissolved in the cyclohexanone so that a pitch might become 15% of the weight of the whole quantity. The spin coat was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate which pretreated the obtained resist solution by HMDS.

[0256] Selection exposure of the obtained resist film was carried out through the mask at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm by the KrF excimer stepper (NA=0.45). And PEB during 60 seconds of the resist film (after [ exposure ] BEKU) was carried out on the 150-degree C hot plate immediately after exposure. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 2.38% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. 0.25 micrometers The L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was resolved to about 1:1.

[0257] Furthermore, it is 0.325 micrometers at a KrF excimer stepper about the resist film formed as mentioned above. It exposed to the hole pattern. Also in this case, 0.325 micrometers equivalent to the laser beam pattern used for exposure The hole resist pattern was obtained.

The technique of a publication was repeated for the example 81 aforementioned example 80. However, at this example, it is an acid generator and TPSSbF<sub>4</sub>. An addition is changed to 2% of the weight from 5 % of the weight, and it is 0.7 to 0.4 micrometers about the thickness of the resist film further. The aligner was changed into an ArF excimer aligner and the wavelength of 193nm (NA=0.55) from the KrF excimer stepper, respectively. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure



producing peeling of a pattern. 0.18 micrometers The L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was resolved to about 1:1.

Example 822-methyl adamantyl methacrylate, t-butyl methacrylic acid, and the methacrylic acid were taught to the polymerization container at a rate of 40:35:25 by the mole ratio, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and it was made to hold over about 7 hours at 80 degrees C. Then, this system of reaction was dissolved in the tetrahydrofuran (THF), the obtained solution was thrown in in a lot of n-hexanes, and precipitate was carried out the \*\* exception. 2-methyl adamantyl methacrylate / t-butyl methacrylic acid / methacrylic-acid copolymer was obtained at 58% of yield. The presentation ratio was 50:29:21 and the weight average molecular weight (Mw) of the obtained copolymer was 12000.

5% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate (TPSSbF<sub>4</sub>) were added to 2-methyl adamantyl methacrylate / t-butyl methacrylic acid / methacrylic-acid copolymer prepared in the example 83 aforementioned example 82, and it dissolved in the cyclohexanone so that a pitch might become 15% of the weight of the whole quantity. The spin coat was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate which pretreated the obtained resist solution by HMDS.

[0258] Selection exposure of the obtained resist film was carried out through the mask at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm by the KrF excimer stepper (NA=0.45). And PEB during 60 seconds of the resist film (after [ exposure ] BEKU) was carried out on the 130-degree C hot plate immediately after exposure. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.17% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. 0.25 micrometers The L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was resolved to about 1:1.

[0259] Furthermore, it is 0.325 micrometers at a KrF excimer stepper about the resist film formed as mentioned above. It exposed to the hole pattern. Also in this case, 0.325 micrometers equivalent to the laser beam pattern used for exposure The hole resist pattern was obtained.

The technique of a publication was repeated for the example 84 aforementioned example 83. However, at this example, it is an acid generator and TPSSbF<sub>4</sub>. The addition was changed to 2% of the weight from 5 % of the weight, and the aligner was changed into an ArF excimer aligner and the wavelength of 193nm (NA=0.55) from the KrF excimer stepper, respectively. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. 0.19 micrometers The L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was resolved to about 1:1.

Example 852-methyl adamantyl methacrylate, 3-oxocyclohexyl methacrylate, and a methacrylic acid were taught to the polymerization container at a rate of 50:35:15 by the mole ratio, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutironitoriru were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and it was made to hold over about 7 hours at 80 degrees C. Then, this system of reaction was dissolved in the tetrahydrofuran (THF), the obtained solution was thrown in in a lot of methanols and the mixed solvent (10:1) of water, and precipitate was carried out the \*\* exception. 2-methyl adamantyl methacrylate / 3-oxocyclohexyl methacrylate / methacrylic-acid copolymer was obtained at 43% of yield. The presentation ratio was 50:35:15 and the weight average molecular weight (Mw) of the obtained copolymer was 11000.

5% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate (TPSSbF<sub>4</sub>) were added to 2-methyl adamantyl methacrylate / 3-oxocyclohexyl methacrylate / methacrylic-acid copolymer prepared in the example 86 aforementioned example 85, and it dissolved in the cyclohexanone so that a pitch might become 15% of the weight of the whole quantity. The spin coat was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate which pretreated the obtained resist solution by HMDS.

[0260] Selection exposure of the obtained resist film was carried out through the mask at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm by the KrF excimer stepper (NA=0.45). And PEB during 60 seconds of the resist film (after [ exposure ] BEKU) was carried out on the 130-degree C hot plate immediately after exposure. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.17% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. 0.25 micrometers The L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was resolved to about 1:1.

[0261] Furthermore, it is 0.325 micrometers at a KrF excimer stepper about the resist film formed as mentioned above. It exposed to the hole pattern. Also in this case, 0.325 micrometers equivalent to the laser beam pattern used for exposure The hole resist pattern was obtained.

The technique of a publication was repeated for the example 87 aforementioned example 86. However, in this example, the aligner was changed into an ArF excimer aligner and the wavelength of 193nm (NA=0.55) from the KrF excimer stepper. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. 0.19 micrometers The L&S (Rhine - and - tooth space)

pattern was resolved to about 1:1.

Example 88—methylcyclohexyl methacrylate, t-butyl methacrylate, and a methacrylic acid were taught to the polymerization container at a rate of 40:35:25 by the mole ratio, and it considered as the 1,4-dioxane solution of one mol / L. A polymerization initiator and azobisisobutyronitrile were added in % of the amount of 20 mols in this 1,4-dioxane solution, and it was made to hold over about 7 hours at 80 degrees C. Then, this system of reaction was dissolved in the tetrahydrofuran (THF), the obtained solution was thrown in in a lot of n-hexanes, and precipitate was carried out the \*\* exception. 2-methylcyclohexyl methacrylate / t-butyl methacrylate / methacrylic-acid copolymer was obtained at 63% of yield. The presentation ratio was 50:29:21 and the weight average molecular weight (Mw) of the obtained copolymer was 21000.

5% of the weight of an acid generator and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate (TPSSbF<sub>4</sub>) were added to 2-methylcyclohexyl methacrylate / t-butyl methacrylate / methacrylic-acid copolymer prepared in the example 89 aforementioned example 88, and it dissolved in the cyclohexanone so that a pitch might become 15% of the weight of the whole quantity. The spin coat was carried out by 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate which pretreated the obtained resist solution by HMDS.

[0262] Selection exposure of the obtained resist film was carried out through the mask at the pattern of a KrF laser beam with a wavelength of 248nm by the KrF excimer stepper (NA=0.45). And PEB during 60 seconds of the resist film (after [ exposure ] BEKU) was carried out on the 130-degree C hot plate immediately after exposure. Then, the resist film was developed for 60 seconds in 0.17% of the weight of the TMAH water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. 0.25 micrometers The L&S (Rhine – and – tooth space) pattern was resolved to about 1:1.

[0263] Furthermore, it is 0.325 micrometers at a KrF excimer stepper about the resist film formed as mentioned above. It exposed to the hole pattern. Also in this case, 0.325 micrometers equivalent to the laser beam pattern used for exposure The hole resist pattern was obtained.

The technique of a publication was repeated for the example 90 aforementioned example 89. However, at this example, it is an acid generator and TPSSbF<sub>4</sub>. The addition was changed to 2% of the weight from 5 % of the weight, and the aligner was changed into an ArF excimer aligner and the wavelength of 193nm (NA=0.55) from the KrF excimer stepper, respectively. It was obtained without the resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure producing peeling of a pattern. 0.19 micrometers The L&S (Rhine – and – tooth space) pattern was resolved to about 1:1.

[0264]

[Effect of the Invention] By using a chemistry magnification mold resist which was described above according to this invention Moreover, by using the water solution or the alcoholic solution of a specific ammonium compound or a morpholine compound as a developer especially combining this resist By controlling a concordance easy with resist resin, and solubility, and easing the stress generated at the time of development, exfoliation of a resist pattern and generating of a crack can be reduced and the stable patterning property can be acquired. Furthermore, according to this invention, the stable patterning property can also be acquired by easing distortion generated at the time of development. According to this invention, an exposure margin becomes large, the stable detailed resist pattern can be formed, and the adhesion of the resist to a substrate is also very good further again in that case. Moreover, when exposing through the exposure mask with which the circuit pattern which it can burn could be shaded, it can also be prevented that a positive type pattern is greatly done a little from a desired mask pattern.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-73173

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1
	7/004	5 0 3		7/004 5 0 3
H 0 1 L 21/312			H 0 1 L 21/312	

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願平8-50264	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月7日	(72) 発明者	武智 敏 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-162287	(72) 発明者	小太刀 明子 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)6月28日	(72) 発明者	高橋 真 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 現像時のクラックの発生やパターンの剥離を低減可能な化学増幅型レジスト材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 脂環式炭化水素基を含有しかつその基の炭素原子に低級アルキル基が結合している部分を含む保護されたアルカリ可溶性基を有し、そしてそのアルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなるように、構成する。

1

2

## 【特許請求の範囲】

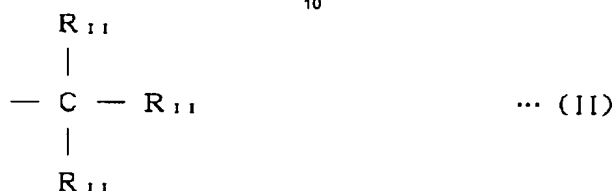
【請求項 1】 次式 (I) ~ (VI) のいずれかにより表される脂環式炭化水素基含有部分：

## 【化 1】



(上式において、 $R_I$  は、1~4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、そして Z は、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)

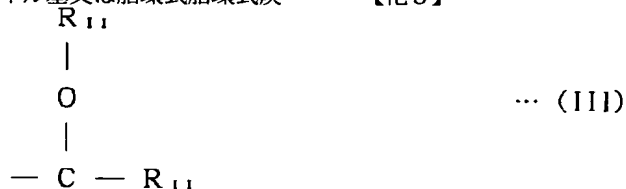
## 【化 2】



(上式において、 $R_{II}$  は、同一もしくは異なっていてもよく、1~4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又は脂環式脂環式炭

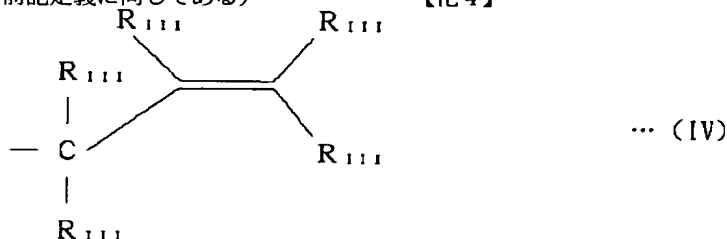
化水素基を表し、但し、 $R_{II}$  の少なくとも 1 個は脂環式炭化水素基である)

## 【化 3】



(上式において、 $R_{II}$  は前記定義に同じである)

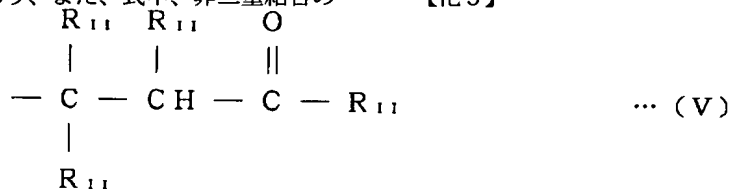
## 【化 4】



(上式において、 $R_{III}$  は、同一もしくは異なっていてもよく、プロトン、1~4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{III}$  の少なくとも 1 個は脂環式炭化水素基であり、また、式中、非二重結合の

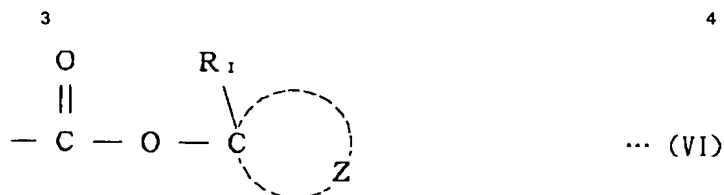
炭素原子に結合した 2 個の  $R_{III}$  のうち少なくとも 1 個は、1~4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又は脂環式炭化水素基である)

## 【化 5】



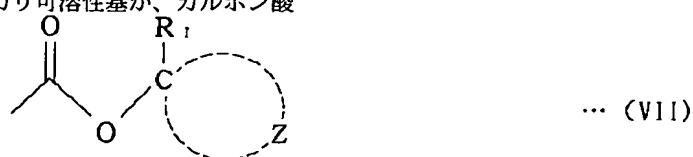
(上式において、 $R_{II}$  は前記定義に同じである)

## 【化 6】

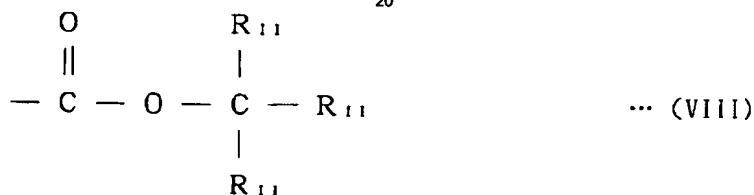


(上式において、 $\text{R}_1$  及び  $\text{Z}$  は前記定義に同じである) で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなることを特徴とするレジスト材料。

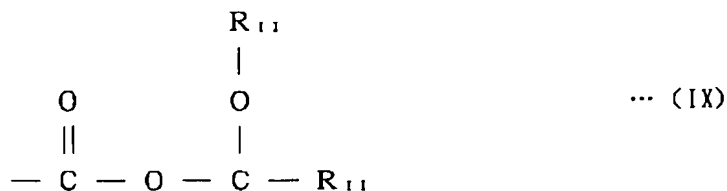
【請求項2】 前記アルカリ可溶性基が、カルボン酸



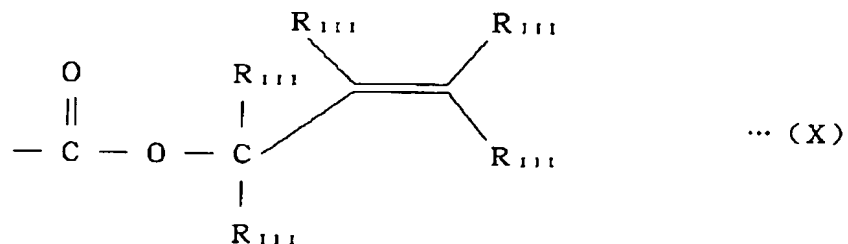
【化8】



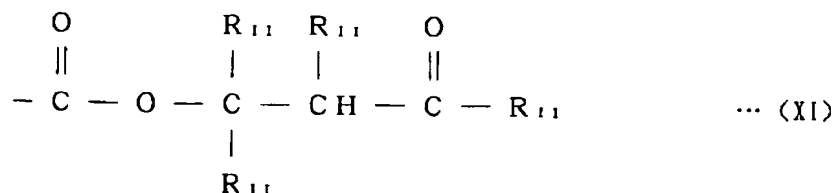
【化9】



【化10】



【化11】



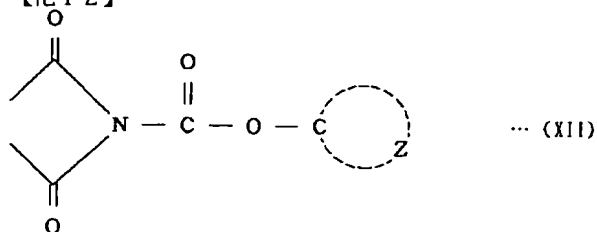
(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_{11}$  及び  $\text{R}_{111}$  ならびに  $\text{Z}$  は、それぞれ、前記定義に同じである)、

基、スルホン酸基、アミド基、イミド基及びフェノール基からなる群から選ばれる一員であることを特徴とする、請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項3】 前記保護されたアルカリ可溶性基が、次式(VII)～(XI)により表されるカルボン酸基：  
【化7】

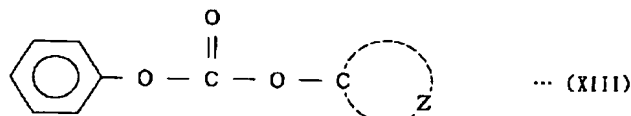
次式 (XII) により表されるイミド基:

【化12】



(式中、Zは前記定義に同じである) 又は次式 (XIII) により表されるフェノール基:

【化13】



(式中、Zは前記定義に同じである)であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のレジスト材料。

【請求項4】 前記保護されたアルカリ可溶性基に含まれる脂環式炭化水素基が、複数個の環構造を有するかもしれない縮合環を有していることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のレジスト材料。

【請求項5】 前記脂環式炭化水素基が、下記の群:

- (1) アダマンタン及びその誘導体
- (2) ノルボルナン及びその誘導体
- (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体
- (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体
- (5) トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン及びその誘導体

(6) ビシクロヘキサン及びその誘導体

(7) スピロ [4, 4] ノナン及びその誘導体

(8) スピロ [4, 5] デカン及びその誘導体

から選ばれた1員であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のレジスト材料。

【請求項6】 前記酸感応性化合物が、前記構造単位を

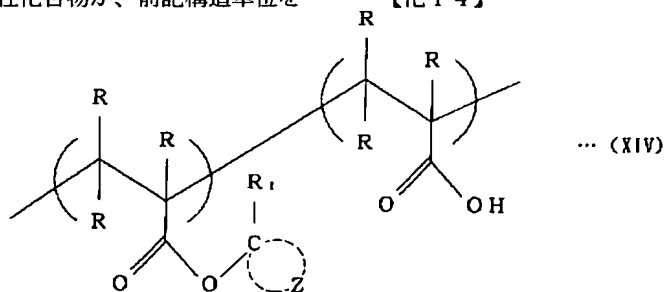
繰り返し単位として含む重合体又は共重合体であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のレジスト材料。

【請求項7】 前記重合体又は共重合体の繰り返し単位が、アクリル酸エステル及びその誘導体、イタコン酸エステル及びその誘導体、フマル酸エステル及びその誘導体ならびにスチレン置換体及びその誘導体からなる群から選ばれる一員であることを特徴とする、請求項6に記載のレジスト材料。

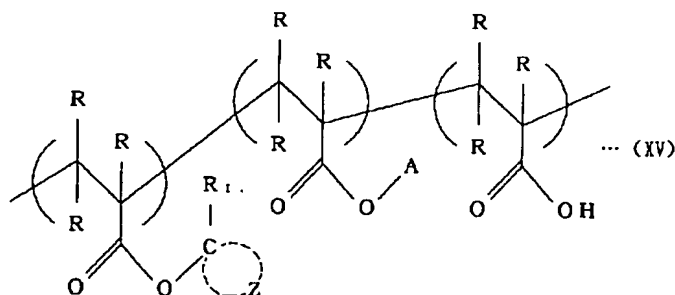
【請求項8】 前記酸感応性化合物が、前記構造単位を繰り返し単位として含む共重合体であり、該共重合体の残りの繰り返し単位が、アルカリ可溶性基を側鎖に有する繰り返し単位及び(又は)前記酸発生剤から生じる酸により脱離可能な追加の保護されたアルカリ可溶性基を側鎖に有する繰り返し単位を含むことを特徴とする、請求項6に記載のレジスト材料。

【請求項9】 前記共重合体が、次式 (XIV) 又は (XV) により表される構造単位:

【化14】



【化15】



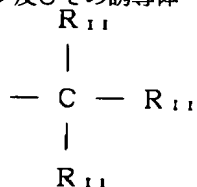
(上式において、Rは、同一もしくは異なっているもよく、水素、ハロゲン又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、

R<sub>I</sub> は、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、

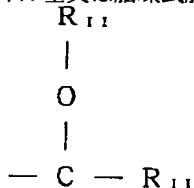
Aは、酸により脱離可能な保護基を表し、そしてZは、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)を含むことを特徴とする、請求項8に記載のレジスト材料。

【請求項10】 前記共重合体の脂環式炭化水素基が、下記の群：

- (1) アダマンタン及びその誘導体
- (2) ノルボルナン及びその誘導体
- (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体
- (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体
- (5) トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン及びその誘導体
- (6) ビシクロヘキサン及びその誘導体
- (7) スピロ[4.4]ノナン及びその誘導体
- (8) スピロ[4.5]デカン及びその誘導体



(上式において、R<sub>II</sub> は、同一もしくは異なっているもよく、1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又は脂環式脂環式炭



(上式において、R<sub>II</sub> は前記定義に同じである)

から選ばれた一員であることを特徴とする、請求項9に記載のレジスト材料。

【請求項11】 前記酸感応性化合物が非重合化合物であり、アルカリ可溶性の重合体又は共重合体がこの化合物に併用されることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のレジスト材料。

【請求項12】 次式(I)～(VI)のいずれかにより表される脂環式炭化水素基含有部分：

【化16】



(上式において、R<sub>I</sub> は、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、そしてZは、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)

【化17】

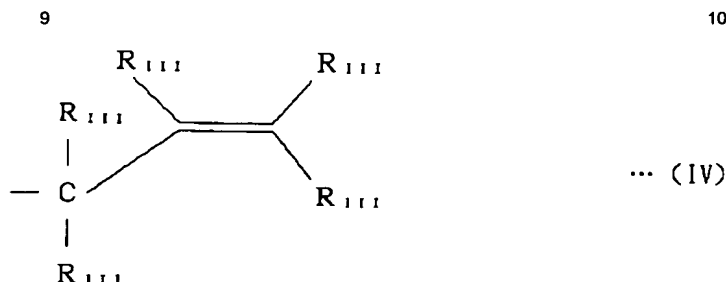
... (II)

化水素基を表し、但し、R<sub>II</sub> の少なくとも1個は脂環式炭化水素基である)

【化18】

... (III)

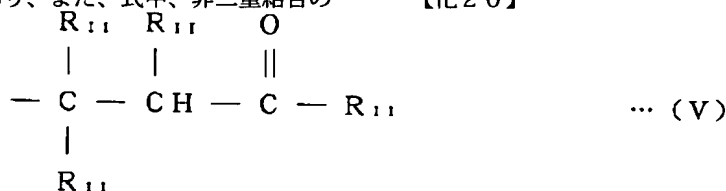
【化19】



(上式において、 $R_{III}$  は、同一もしくは異なっているもよく、プロトン、1~4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{III}$  の少なくとも1個は脂環式炭化水素基であり、また、式中、非二重結合の

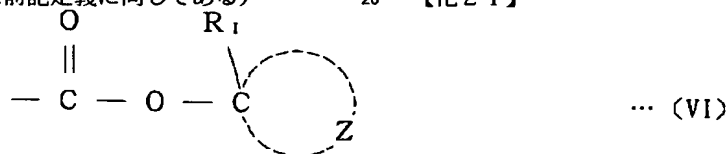
炭素原子に結合した2個の $R_{III}$  のうち少なくとも1個は、1~4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又は脂環式炭化水素基である)

【化20】



(上式において、 $R_{II}$  は前記定義に同じである)

【化21】



(上式において、 $R_I$  及び $Z$ は前記定義に同じである)で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性となしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含むレジスト材料を被処理基板上に塗布し、前記被処理基板上のレジスト膜を前記酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして露光後のレジスト膜のポストバーク後、前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項13】 前記レジスト材料のアルカリ可溶性基が、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基及びフェノール基からなる群から選ばれた一員であることを特徴とする、請求項12に記載のパターン形成方法。

【請求項14】 前記レジスト材料のアルカリ可溶性基の脂環式炭化水素基が、複数個の環構造を有するもしくは縮合環を有していることを特徴とする、請求項12又は13に記載のパターン形成方法。

【請求項15】 前記レジスト材料のアルカリ可溶性基の脂環式炭化水素基が、下記の群：

- (1) アダマンタン及びその誘導体
- (2) ノルボルナン及びその誘導体

- (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体
  - (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体
  - (5) トリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>〕デカン及びその誘導体
  - (6) ビシクロヘキサン及びその誘導体
  - (7) スピロ〔4, 4〕ノナン及びその誘導体
  - (8) スピロ〔4, 5〕デカン及びその誘導体
- から選ばれた一員であることを特徴とする、請求項12又は13に記載のパターン形成方法。

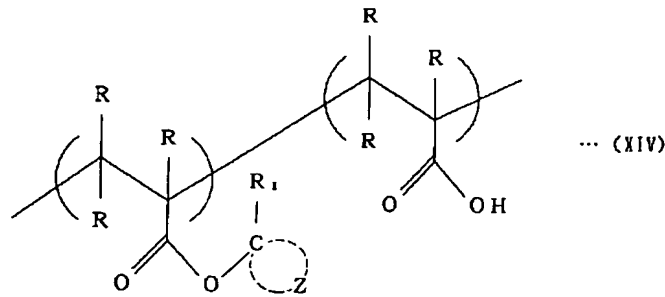
【請求項16】 前記レジスト材料の酸感応性化合物が、前記構造単位を繰り返し単位として含む重合体又は共重合体であることを特徴とする、請求項12~15のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項17】 前記酸感応性化合物が、前記構造単位を繰り返し単位として含む共重合体であり、該共重合体の残りの繰り返し単位が、アルカリ可溶性基を側鎖に有する繰り返し単位及び(又は)前記酸発生剤から生じる酸により脱離可能な追加の保護されたアルカリ可溶性基を側鎖に有する繰り返し単位を含むことを特徴とする、請求項16に記載のパターン形成方法。

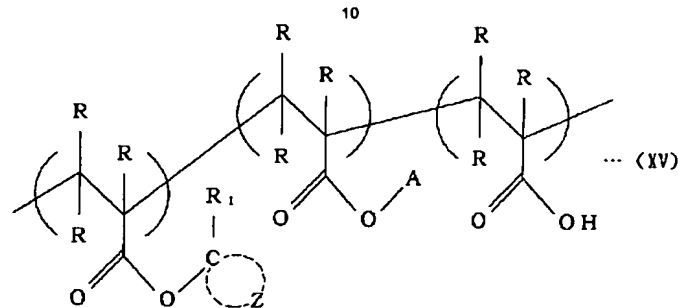
【請求項18】 前記共重合体が、次式(XIV)又は(XV)により表される構造単位：

【化22】





## 【化 23】



(上式において、Rは、同一もしくは異なってもよく、水素、ハロゲン又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、

R<sub>1</sub>は、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、

Aは、酸により脱離可能な保護基を表し、そしてZは、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)を含むことを特徴とする、請求項17に記載のパターン形成方法。

【請求項19】 前記共重合体の脂環式炭化水素基が、下記の群：

- (1) アダマンタン及びその誘導体
- (2) ノルボルナン及びその誘導体
- (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体
- (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体
- (5) トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン及びその誘導体
- (6) ビシクロヘキサン及びその誘導体
- (7) スピロ〔4,4〕ノナン及びその誘導体
- (8) スピロ〔4,5〕デカン及びその誘導体

から選ばれた一員であることを特徴とする、請求項18に記載のパターン形成方法。

【請求項20】 前記レジスト材料の酸感応性化合物が非重合化合物であり、アルカリ可溶性の重合体又は共重合体がこの化合物に併用されることを特徴とする、請求項12～15のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レジスト材料に関し、さらに詳しく述べると、高解像性、高感度、そして優れたドライエッチング耐性を有する化学増幅型レジスト材料に関する。本発明は、また、かかる新規なレジスト材料を使用したレジストパターンの形成方法に関する。本発明によるパターン形成方法は、レジストパターンの現像時にクラックの発生やパターンの剥離を低減するのに特に有効であるので、半導体集積回路等の半導体装置の製造に有利に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されており、また、これとともに、集積回路の最小パターンはサブミクロン領域に及び、更に微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジストで被覆し、選択露光を行って所望のパターンの潜像を形成した後、現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術の使用が必須である。そして、このリソグラフィに使用する露光源として、g線(波長436nm)、i線(波長365nm)の紫外線光が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より波長の短い遠紫外線光、真空紫外光、電子線、X線などが光源として使用されるようになってきている。特に最近では、エキシマレーザ(波長248nmのKrFレーザ、波長193nmのArFレーザ)が光源として注目されており、微細パターンの形成に有効であると期待されている。なお、本願明細書では、“放射線”なる語を用いた場合、これらの様々の光源からの光、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外光、電子線(E

【0003】より短波長である遠紫外・真空紫外領域の露光光を用いてサブミクロンのパターンを形成するには、用いられるレジストが、露光光の波長において透明性に優れていることが必要であり、さらにまた、十分なドライエッチング耐性をもつことが求められている。このようなレジストとして、本発明者らは、例えば、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステル又は $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体又は共重合体からなることを特徴とする放射線感光材料を発明し、すでに特許出願した（特開平 4-39665号公報参照）。また、本発明者らは、同様なレジストとして、エステル部にノルボルナン骨格を有するアクリル酸エステル又は $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体又は共重合体からなることを特徴とする化学増幅型放射線感光材料を発明した（特開平 5-257284号公報参照）。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らが先に発明した化学増幅型レジスト及びそれを用いたパターン形成方法は、各種の光源からの光、特に遠紫外・真空紫外領域の波長をもつエキシマ光に対して高い透明性を有するばかりでなく、優れたドライエッチング耐性も有する。しかし、これらのレジストは、厚膜で使用情况や、溶解能の高い現像液を用いて現像を行った場合など、適用される使用条件によってクラックやパターンの剥れを生じやすく、安定したパターニング特性を得ることができないという欠点を依然として有している。このような欠点がなぜ引き起こされるのかの正確な理由は不明であるけれども、レジストの骨格構造中に含まれる脂環式炭化水素部分が、疎水性が強い上に剛直であるため、現像時にレジスト膜にかかる歪が大きくなることも1つの原因となっていると理解される。

【0005】また、上記のような脂環式炭化水素部分が存在することの結果、かかる化学増幅型レジストの現像に、この技術分野で常用のアルカリ現像液を使用できないという欠点もある。すなわち、レジストの構造中に含まれる脂環式炭化水素部分が、疎水性が強いので、アルカリ現像液へのレジストの溶解を妨げていると理解される。なお、アルカリ現像液の使用に係わる問題を解決するため、本発明者らは、保護されたアルカリ可溶性基を有しかつその保護基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる繰返し単位を含む重合体又は共重合体と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含むレジストを、露光後、特定のアンモニウム化合物又はモルフォリン化合物の水溶液又はアルコール溶液を含む現像液で現像することを特徴とするレジストパターンの形成方法を見出し、特許出願した（平成 7 年 2 月 10 日出願の特願平 7-23053 号の明細書を参照されたい）。

【0006】さらに、上記したようなレジストは、通

常、被エッチング層を有する基板との密着性が悪く、基板上のレジスト膜が現像時に基板から剥離することがあったり、また、焼き付けようとする回路パターンが遮光されるようにできた露光マスクを介して露光を行った場合に、所望のマスクパターンより若干大きい形状のレジストパターンができあがることがあった。したがって、マスクパターンにより、レジストパターンを精確かつ忠実に再現できるようなレジスト材料を提供することが望まれている。

10 【0007】上記の説明から理解されるように、化学増幅型レジストとそれを用いたパターン形成方法の改良に当たっては、通常、レジスト材料そのものを改良するアプローチと、レジストプロセスにおいて用いられる現像液を改良するアプローチの2つのアプローチがとられている。本発明は、諸般の条件等を考慮して、レジスト材料そのものを改良しようとするものである。

20 【0008】本発明の1つの目的は、したがって、エキシマ光を含めた各種の放射線に対して高い透明性を有し、優れたドライエッチング耐性を有し、現像時のクラックの発生やパターンの剥離を低減した、すなわち、安定したパターニング特性を奏する、改良された化学増幅型レジストを提供することにある。本発明のもう1つの目的は、基板との密着性が良好で、マスクパターンに対応するパターンを忠実に再現可能な改良された化学増幅型レジストを提供することにある。

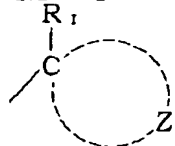
【0009】また、本発明のもう1つの目的は、そのような化学増幅型レジストを使用した、標準アルカリ現像液で現像を行い得る改良されたレジストパターンの形成方法を提供することにある。

30 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、1つの面において、次式（I）～（VI）のいずれかにより表される脂環式炭化水素基含有部分：

【0011】

【化 24】



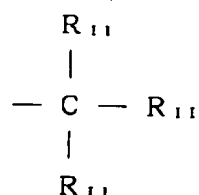
40

【0012】（上式において、R<sub>1</sub> は、1～4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、そして Z は、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す）

【0013】

【化 25】

15



... (II)

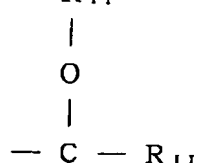
【0014】（上式において、 $R_{II}$  は、同一もしくは異なってもよく、1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又は脂

1個は脂環式炭化水素基である）

【0015】

【化26】

10

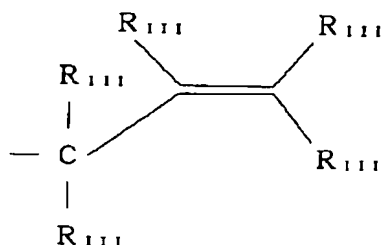


... (III)

【0016】（上式において、 $R_{II}$  は前記定義と同じである）

【0017】

【化27】



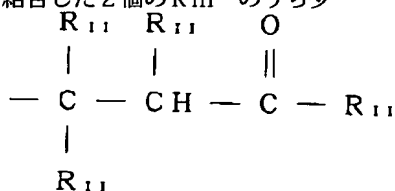
... (IV)

【0018】（上式において、 $R_{III}$  は、同一もしくは異なってもよく、プロトン、1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{III}$  の少

なくとも1個は、1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又は脂環式炭化水素基である）

【0019】

【化28】

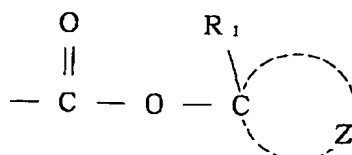


... (V)

【0020】（上式において、 $R_{II}$  は前記定義と同じである）

【0021】

【化29】



... (VI)

【0022】（上式において、 $R_I$  及び $Z$ は前記定義と同じである）で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化

合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなることを特徴とするレジスト材料を提供する。

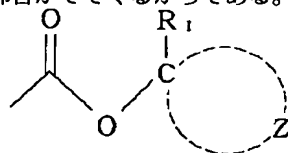
【0023】本発明は、そのもう1つの面において、上記した式（I）～（VI）のいずれかにより表される脂環

式炭化水素基含有部分で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含むレジスト材料を被処理基板上に塗布し、前記被処理基板上のレジスト膜を前記酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして露光後のレジスト膜のポストバーク後、前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供する。

## 【0024】

【発明の実施の形態】本発明は、上記したように、前式 (I) ~ (VI) のいずれかにより表される脂環式炭化水素基含有部分で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含むレジスト材料にある。

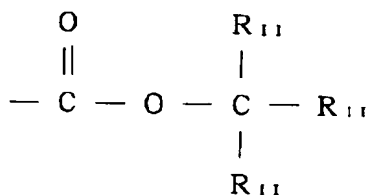
【0025】上式 (I) において、 $R_I$  は、好ましくは、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、例えばメチル基又はエチル基であるが、これは、炭素原子の数がさらに増加した場合、疎水性が強くなるという点では注目に値するというものの、基の脱離を満足に達成し得ないなどの不都合がでてくるからである。ま



30

... (VII)

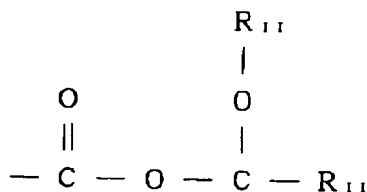
## 【0028】



## 【化31】

... (VIII)

## 【0029】



## 【化32】

... (IX)

## 【0030】

## 【化33】



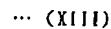
【化3 4】



【0034】（式中、Zは前記定義に同じである）又は次式（XIII）により表されるフェノール基：

【0035】

【化36】



広い範囲の分子量を有することができ、また、好ましくは、アクリル酸エステル及びその誘導体、イタコン酸エステル及びその誘導体、フマル酸エステル及びその誘導体ならびにスチレン置換体及びその誘導体からなる群から選ばれる繰り返し単位を単独もしくは組み合わせで有している。また、前記酸感応性化合物が非重合化合物の形をとる場合には、所期のレジスト特性を得るため、その化合物と組み合わせで任意のアルカリ可溶性の重合体又は共重合体を使用することが必要である。

【0038】本発明の酸感応性化合物は、それと組み合わせ、1種類もしくはそれ以上の同様な酸感応性化合物を追加的に有することができる。かかる場合に適当な追加の酸感応性化合物としては、以下に列挙するものに限定されないけれども、3級炭素エステル、3-オキソエステル、アセタールのエステル、カルボキシエーテルなどを挙げることができる。また、かかる追加の酸感応性化合物は、好ましくは、以下に列挙するようなアルカリ可溶性基を含有することができる：カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基、フェノール基、酸無

水物基、チオール基、ラクトン酸エステル基 ( $\alpha$ - $\alpha$ ,  $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン基)、アザラクトン基、カーボネート基、オキサゾン基、ピロリドン基、ヒドロキシオキシム基、ニトリル基、ニトロ基、アルデヒド基、アセチル基、ヒドロキシル基、チオエーテル基など。

【0039】化学増幅型レジスト材料において、もしもその構造中に脂環式炭化水素基が含まれているとすると、その強い疎水性のため、そのレジスト材料を露光後にアルカリ水溶液で現像する段階で、露光部のアルカリ水溶液への溶解が抑止されるものと考えられる。そこで、レジスト構造中に含めるべき脱保護基（保護されたアルカリ可溶性基であって、酸によりレジスト構造から脱離可能な基）として、脂環式基を有するものを用いて、露光及びPEB（露光後バーク；Post Exposure Baking）により脱離させ、露光部より脂環式基を除去することが好ましい。ところが、脂環式基は、環構造を有するために、結合の角度が固定されており、その基の脱離後に二重結合を有する生成物を形成することが困難であり、また、このために、容易に脱離反応を生じなかった。本発明者らは、この問題を解決するため、上記したように、レジスト構造中に含まれる脱保護基の一部分に、前式（I）により表される、脂環式基を有しかつその環骨格を構成する炭素原子の1個が適当な低級アルキル基で置換された部分を導入することにより、該脱保護基をエステル構造とすることが有効であることを見出した。すなわち、脱保護基をエステル構造とすることにより、その基の脱離を容易にすることが可能となった。このことは、以下の説明によって本発明を束縛しようとするものではないけれども、基の脱離時に形成されと考えられる二重結合が、“結合の歪み”が小さい環の外側に生成することが可能であることに由来するものと、予想される。

【0040】こうして、前式（I）により表される構造を有するレジスト材料は、露光により発生したプロトン酸を触媒として脱離反応を生じ、カルボン酸あるいはその類似物を生成するとともに、露光部の脂環式基の部分が除去される。このため、レジスト材料の露光部では、脂環式基による溶解禁止効果がなくなり、アルカリ水溶液に容易に溶解可能となる。結果として、レジスト材料の現像がスムーズに進行し、所期の安定したパターンニング特性を得ることができる。

【0041】また、脂環式炭化水素基が環構造を形成する炭素と直接にエステルを形成している化学増幅型レジストでは、脂環式炭化水素基に起因する剛直性を十分に低減することができないと考えられる。このことが、レジスト膜の膜厚が厚くなるなどして現像中に歪みを生じやすくなる場合において、クラックや剥がれを生じる一因となっていると予測できる。本発明者らは、この問題を解決するため、上記したように、レジスト構造中に前

式（II）～（VI）により表される脱保護構造を導入するのが有効であるということを見出した。すなわち、この脱保護構造では、脂環式基が含まれるけれども、環構造が直接にエステルを形成しているのではなく、少なくとも1個以上の原子を介してエステルを形成している。この場合に介在させるべき原子としては、炭素原子がもっとも一般的であるけれども、酸素、窒素あるいは硫黄等、脱離機能を損なうものでなければ、限定されるものではない。このことは、以下の説明によって本発明を束縛しようとするものではないけれども、環構造と直接にエステルを形成していない脱保護基とし、脂環式炭化水素基を主鎖から遠ざけることにより剛直性を緩和することが可能になったものと、予想される。

【0042】こうして、前式（II）～（VI）により表される構造を有するレジスト材料は、露光により発生したプロトン酸を触媒として脱離反応を生じ、カルボン酸あるいはその類似物を生成するとともに、露光部の脂環式基の部分が除去される。このため、レジスト材料の露光部では、脂環式基による溶解禁止効果がなくなり、アルカリ水溶液に容易に溶解可能となる。結果として、レジスト材料の現像がスムーズに進行し、所期の安定したパターンニング特性を得ることができる。これまでは、前式（I）により表される構造を有するレジスト材料の場合と同様である。加えて、この特定のレジスト材料では、上記したように脂環式炭化水素基が主鎖から離れているので、得られるレジスト膜の剛直性が低減され、現像時にレジスト膜に生じる歪みの影響が小さくなる。このため、現像時のクラックや剥がれを生じにくくなり、結果として安定したパターンニング特性を得ることができる。

【0043】本発明による化学増幅型レジストは、上記した通り、保護されたアルカリ可溶性基が酸により脱離してアルカリ可溶性となる酸感応性化合物、好ましくは、重合体又は共重合体（ここで、“共重合体”とは、三成分もしくはそれよりも多成分の共重合体も含む）あるいは非重合化合物と、酸発生剤とを組み合わせる化学増幅型レジストである。以下、かかる化学増幅型レジストとその調製、そしてそれを用いたレジストパターンの形成をそれらの好ましい態様を参照して詳細に説明する。なお、本発明は、以下に記載する態様にのみ限定されるものではないことを理解されたい。

【0044】本発明による化学増幅型レジストにおいて、その主たる1成分である酸感応性化合物の構造単位中に含まれる保護されたアルカリ可溶性基は、好ましくは、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基及びフェノール基からなる群から選ばれる一員であり、さらに好ましくは、前式（VII）～（XI）により表されるカルボン酸、前次式（XII）により表されるイミド基、そして前式（XIII）により表されるフェノール基である。

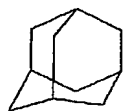
【0045】例えば、保護されたアルカリ可溶性基とし

てのカルボン酸基は、酸によりその保護基が脱離してカルボン酸を生じるユニットであり、例えば、*t*-ブチルエステル、*t*-アミルエステル、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルエステル等の3級炭素エステル、テトラヒドロピランエステル等のアセタールからなるエステル、3-オキシシクロヘキシルエステル等の $\beta$ -オキシケトンからなるエステル、その他をあげることができる。

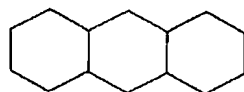
【0046】これらのカルボン酸基及びその他のアルカリ可溶性基のための保護基は、以下に列挙するものに限られるわけではないけれども、好ましくは、3級炭化水素基、例えば*t*-ブチル基など、又は $\beta$ -オキシケトン基、例えば3-オキシシクロヘキシル基、環状 $\beta$ -ヒドロキシケトン基、例えばメバロニックラクトン基など、である。

【0047】また、本発明の化学増幅型レジストにおいて用いられる酸感応性化合物は、好ましくは、トリアルキルカルビノールから形成されるエステル、アセタールから形成されるエステル、 $\beta$ -オキシケトンから形成されるエステル、 $\alpha$ -オキシアルケンあるいは $\alpha$ -オキシシクロアルケンから形成されるエステル、その他をその

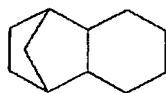
(1)



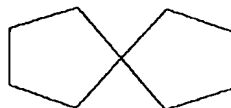
(3)



(5)



(7)



【0050】本発明の実施に当たって、脂環式炭化水素としては、上記したように複数の環構造を有するかもしくは縮合環を有しているものが好ましく、単環であるシクロヘキシル基等では十分なドライエッチング耐性を得ることができない。また、これらの化合物のうちで、従来のノボラック系レジストと同等かもしくはそれ以上

構造単位中に含むことができる。

【0048】また、前記アルカリ可溶性基に含まれる脂環式炭化水素基は、化学増幅型レジストの分野で公知のいろいろな基を包含する。適当な脂環式炭化水素基は、その一例を示すと、次のような化合物を骨格とするものである。

(1) アダマンタン及びその誘導体

(2) ノルボルナン及びその誘導体

(3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体

(4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体

(5) トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン及びその誘導体

(6) ビシクロヘキサン及びその誘導体

(7) スピロ[4.4]ノナン及びその誘導体

(8) スピロ[4.5]デカン及びその誘導体

これらの化合物は、それぞれ、次のような構造式で表される：

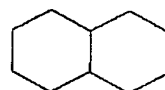
【0049】

【化37】

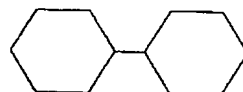
(2)



(4)



(6)



(8)



のドライエッチング耐性を得るには、アダマンタン等の縮合環が、特に好ましい。

【0051】本発明による化学増幅型レジストにおいて、それに含まれる酸感応性化合物は、好ましくは、重合体又は共重合体の形をとることができる。ここで用いられる酸感応性重合体又は共重合体は、多種多様なもののな

かから任意に選択して使用することができる。酸感応性重合体又は共重合体は、以下に列挙するものに限定されるものではないけれども、好ましくは、アクリル酸エステル及びその誘導体、イタコン酸エステル及びその誘導体、フマル酸エステル及びその誘導体ならびにスチレン置換体及びその誘導体からなる群から選ばれる繰り返し単位（構造単位）を単独もしくは組み合わせで有するものである。それというのも、これらの繰り返し単位は、重合体又は共重合体の調製及びその塗布性の面でその他の重合体又は共重合体よりも有利であるからである。

【0052】また、酸感応性共重合体は、必要に応じて、上記したような繰り返し単位に組み合わせて、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、その他の繰り返し単位、例えば、アクリロニトリル、オレフィン、ジエン又はこれらの誘導体を用いて調製してもよい。本発明の酸感応性重合体又は共重合体において、満足すべき密着性を得るためには、強い極性を有する繰り返し単位を使用することが好ましい。特に、かかる重

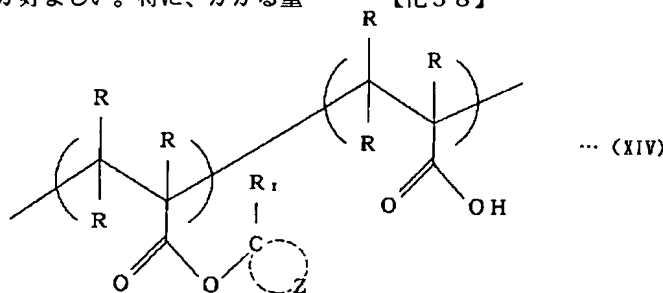
合体又は共重合体は、必須の構成要素であるところのアルカリ可溶性基を有することに加えて、自体アルカリ可溶性である繰り返し単位を有していれば、アルカリ可溶性基に由来する少量のカルボン酸等の生成で現像可能となることが期待され、さらに好ましい。

【0053】本発明によれば、したがって、レジスト材料の1成分としての酸感応性化合物が、共重合体の形をとっており、そしてその繰り返し単位が、上記した構造単位に加えて、アルカリ可溶性基を側鎖に有する繰り返し単位及び（又は）前記酸発生剤から生じる酸により脱離可能な追加の保護されたアルカリ可溶性基を側鎖に有する繰り返し単位を含むことを特徴とするレジスト材料が提供される。

【0054】かかるレジスト材料の共重合体は、好ましくは、次式（XIV）又は（XV）により表される構造単位を有することができる。

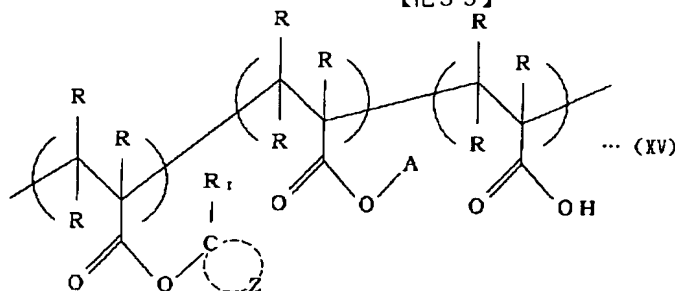
【0055】

【化38】



【0056】

【化39】



【0057】上式において、Rは、同一もしくは異なってもよく、水素、ハロゲン又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、R<sub>1</sub>は、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、Aは、酸により脱離可能な保護基を表し、そしてZは、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す。

【0058】前式（XIV）の構造単位は、アダマンタンやノルボルナンなどの脂環式骨格を有していて酸発生剤から生じる酸により脱離する保護基と、アルカリ可溶性カルボン酸基とを組み合わせで含ませた例である。レジ

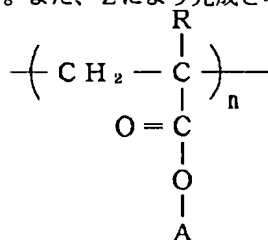
ストの構造中に酸性の基が存在するので、露光後の露光部のアルカリ現像液への溶け出しがスムーズになる。また、その酸性基の含有量をコントロールすれば、現在標準化されているアルカリ現像液（2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）でも現像可能である。この場合、カルボン酸を含むユニットのレジスト中の含有量は、5モル%以上2モル%未満であるのが望ましい。

【0059】また、前式（XV）の構造単位は、アダマンタンやノルボルナンなどの脂環式骨格を有していて酸発生剤から生じる酸により脱離する保護基、同じく酸により脱離するけれども通常の保護基（但し、波長193nmのArFエキシマレーザを用いたリソグラフィを意図し

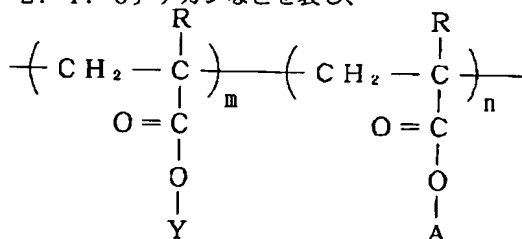


ているような場合には、保護基中に芳香族環が含まれないことが好ましい)、そしてアルカリ可溶性カルボン酸基を組み合わせさせて含ませた例である。このようなレジスト構造では、脱離が起こらない場合でも、レジストがアルカリに溶解可能であるので、露光後の露光部のアルカリ現像液への溶け出しがスムーズになるという効果がある。

【0060】ところで、前記した次式(XIV)又は(XV)中の置換基R<sub>1</sub>は、前記したものと同様に、メチル基、エチル基、それらのハロゲン化(塩素化、臭素化等)物などであることができる。また、酸により脱離可能な保護基Aは、上記したように通常の保護基、例えば、4級炭素基あるいはβ-オキシケトン基、例えばt-ブチル基、t-アミル基、3-オキシシクロヘキシル基などであることができる。また、Zにより完成される



【0063】上式において、Rは、プロトン(水素)、ハロゲン、置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基あるいはエチル基、メチロール基などを表し、Aは、前式(I)~(VI)の部分に相当し、例えば、保護基、好ましくは4級炭素基あるいはβ-オキシケトン基、例えばt-ブチル基、t-アミル基、3-オキシシクロヘキシル基などで保護された脂環式炭化水素基、好ましくはアダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル、トリシクロ[5.2.1.0]デカンなどを表し、



... (XVI)

脂環式炭化水素基は、好ましくは、先に一般式で示したような、アダマンタン及びその誘導体、ノルボルナン及びその誘導体、パーヒドロアントラセン及びその誘導体、パーヒドロナフタレン及びその誘導体、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン及びその誘導体、ビスシクロヘキサン及びその誘導体、スピロ[4,4]ノナン及びその誘導体、スピロ[4,5]デカン及びその誘導体などである。

【0061】特にアルカリ可溶性基がカルボン酸である場合を参照して本発明において有用である酸感応性重合体又は共重合体をさらに具体的に説明すると、次の通りである。酸感応性重合体は、好ましくは、次式(XVI)により表されるメタ(アクリレート)重合体である。

【0062】

【化40】

そしてnは任意の正の整数を表す。

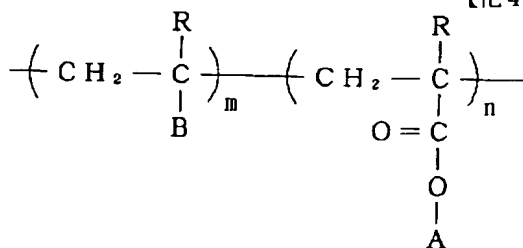
【0064】また、酸感応性共重合体は、好ましくは、次式(XVII)及び(XVIII)により表されるメタ(アクリレート)共重合体である。なお、メタ(アクリレート)三成分共重合体もこれに準じて構成することができる。

【0065】

【化41】

... (XVII)

【0066】



【化42】

... (XVIII)

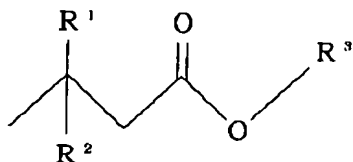
【0067】上式において、R、A及びnは、それぞ

れ、前記定義に同じであり、Yは、任意の置換基、好ま

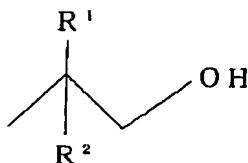
しくは、例えば、アルキル基、例えば $t$ -ブチル基など、エーテル基、例えばフェノキシ基など、脂環式基、例えばアダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル、トリシクロ〔5.2.1.0〕デカンなど、あるいは次式の基：

【0068】

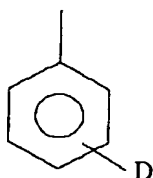
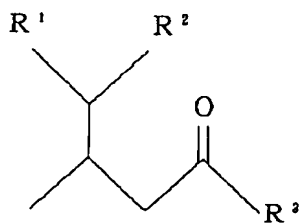
【化43】



10



20



$D : -OR^4, -COOR^4$  又は  $-OCO-R^4$

【0071】などを表し、式中、置換基D中の $R^4$ は、水素又は置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基あるいはエチル基であり、そして $l$ 及び $m$ は、それぞれ、任意の正の整数を表す。本発明において有利に用いることのできる酸感応性共重合体は、さらに具体的に

40

【0069】などを表し、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ、水素、置換もしくは非置換のアルキル基又はアルキレン基、例えばメチル基、エチル基、メチレン基など、その他を表し、そしてBは、任意の置換基、好ましくは、例えば、カルボキシ基、あるいは次式の基：

【0070】

【化44】

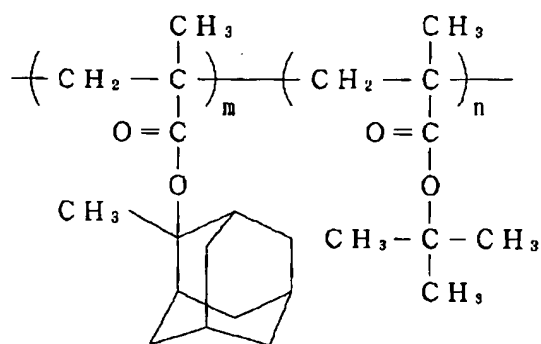
は、以下のものに限定されるわけではないけれども、次のようなものを包含する。なお、式中の $m$ 及び $n$ は、それぞれ、前記定義に同じである。

【0072】

【化45】

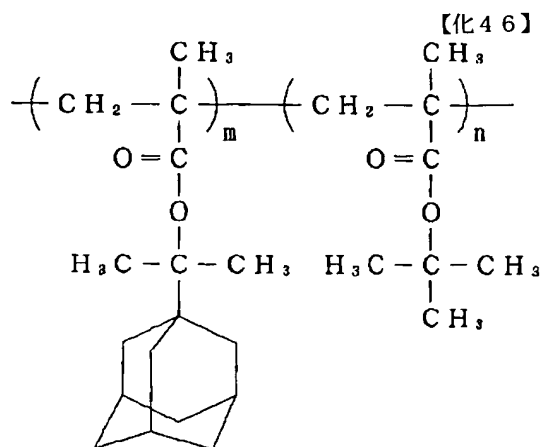
31

32



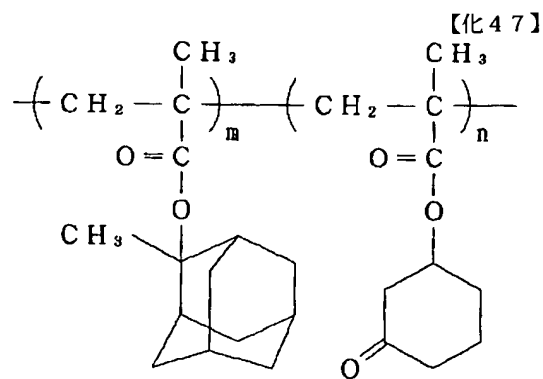
... (XIX)

【0073】



... (XX)

【0074】



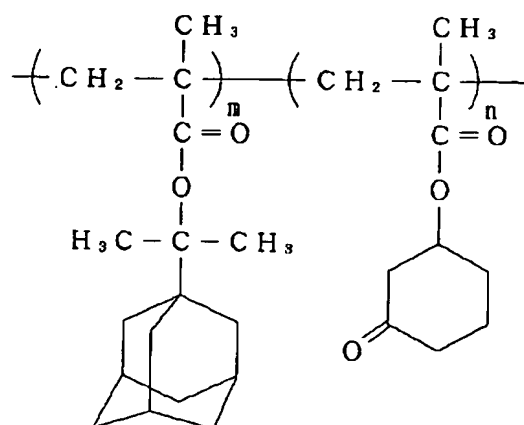
... (XXI)

【0075】

【化48】

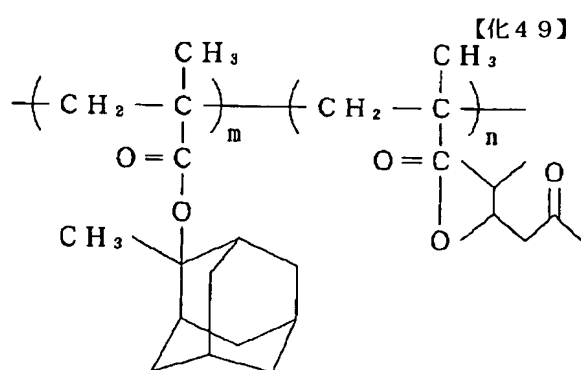
33

34



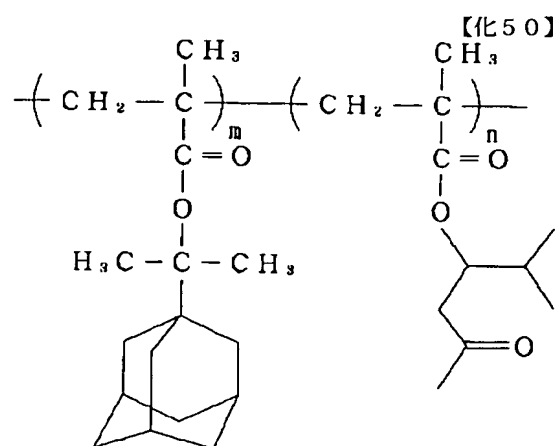
... (XXII)

【0076】



... (XXIII)

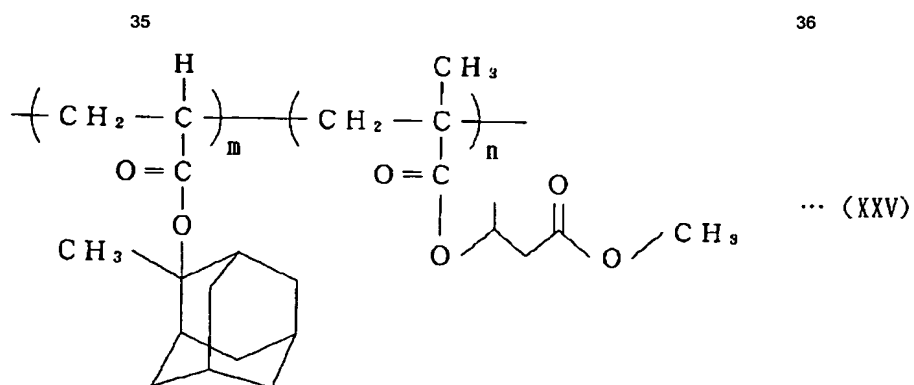
【0077】



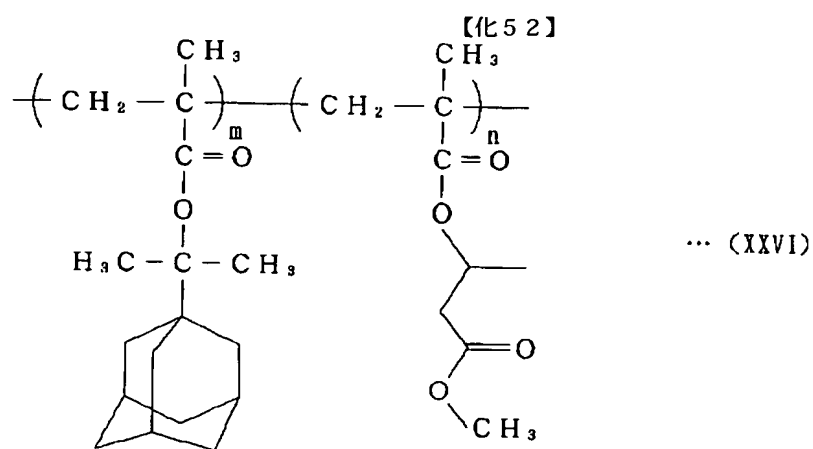
... (XXIV)

【0078】

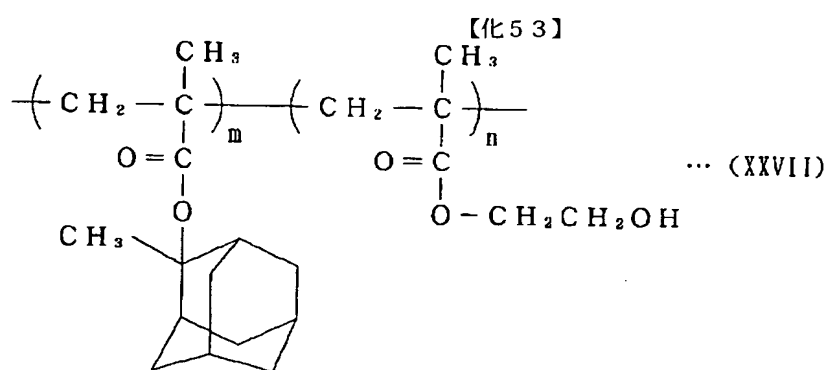
40 【化51】



【0079】



【0080】

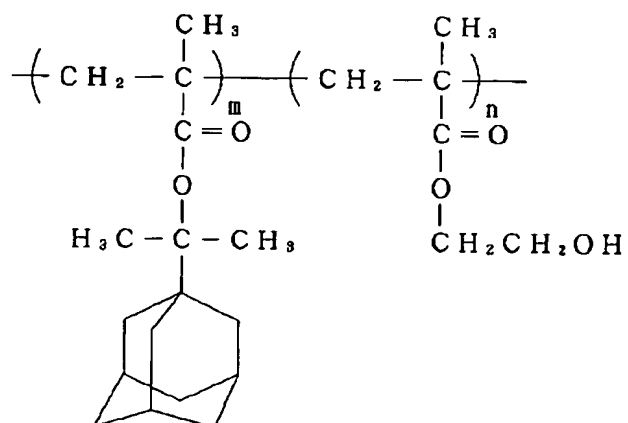


【0081】

【化54】

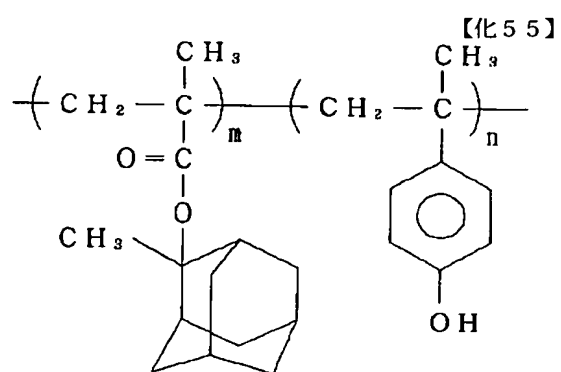
37

38



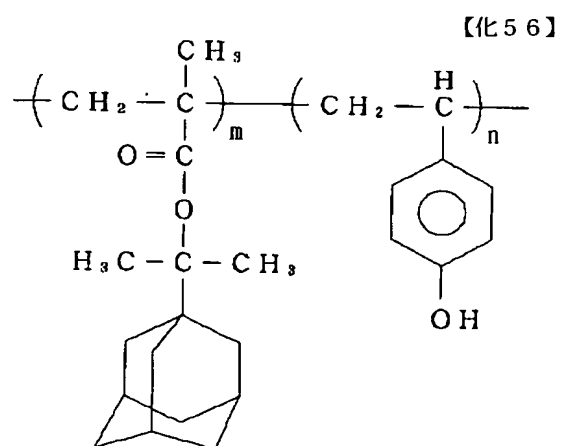
... (XXV[1])

【0082】



... (XXIX)

【0083】



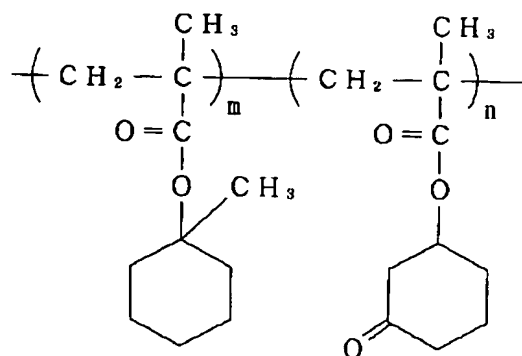
... (XXX)

【0084】

40 【化57】

39

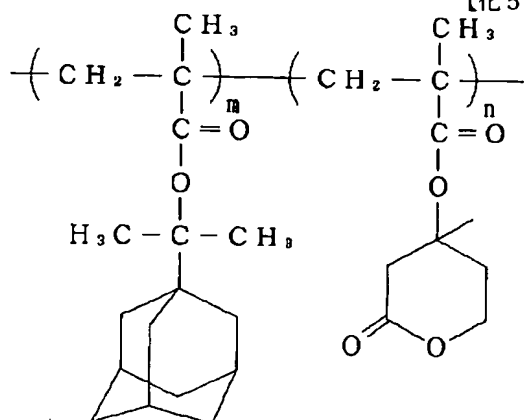
40



... (XXXI)

【0085】

【化58】



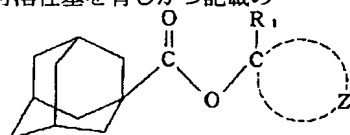
... (XXXII)

【0086】前記した酸感応性重合体又は共重合体は、必要に応じて、アルカリ可溶性の重合体又は共重合体、例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボン酸含有樹脂、その他を追加的に含有していてもよい。さらにまた、本発明の実施に当たっては、上記したような酸感応性重合体又は共重合体に代えて、重合せしめられていない低分子の化合物（本願明細書では、特に、「非重合化合物」と呼ぶ）を同一の目的に使用することができる。ここで用いられる非重合化合物は、前記した通り、保護されたアルカリ可溶性基が酸により脱離してアルカリ可溶性となる酸感応性化合物であり、その分子中に前式（I）～（VI）で表される部分を含有する保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ記載の

挙動を呈する限りにおいて特に限定されるものではない。一般的には、かかる非重合化合物は、脂環式の環骨格、ベンゼン環等の芳香族環の環骨格、アルキル骨格等を有していて、それらの骨格の一部が前式（I）～（VI）で表される部分を含有する基で置換されているものである。好ましい非重合化合物の例を一般式で示すと、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、次のような化合物を包含する。なお、下式において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Z$ 及び $n$ は、それぞれ、前記した定義と同じである。

【0087】

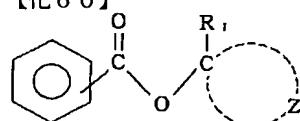
【化59】



... (XXXIII)

【0088】

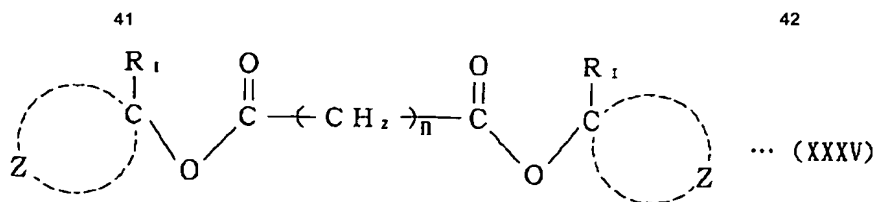
【化60】



... (XXXIV)

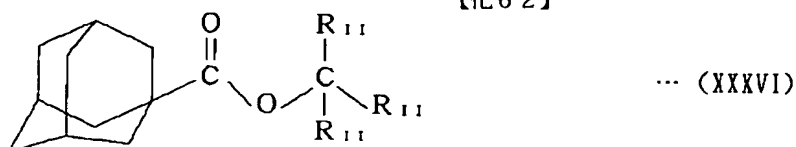
【0089】

【化61】



【0090】

【化62】

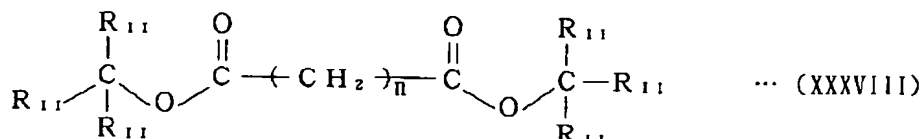
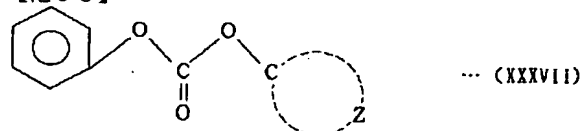


【0091】

【0092】

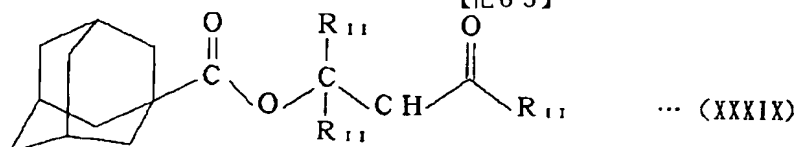
【化63】

【化64】



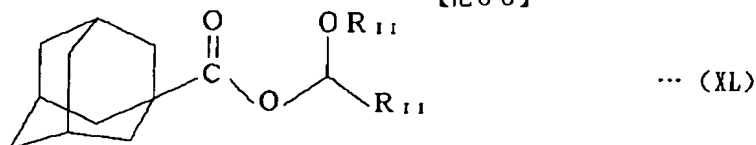
【0093】

【化65】



【0094】

【化66】



【0095】また、これらの非重合化合物は、必要に応じて、前式(I)～(VI)で表される部分を含有する基に加えて、その他の、その保護基が酸により脱離してカルボン酸等を生じるユニット、例えば、*t*-ブチルエステル、*t*-アミルエステル、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルエステル等の3級炭素エステル、テトラヒドロピラニルエステル等のアセタールからなるエステル、3-オキシシクロヘキシルエステル等の $\beta$ -オキシケトンからなるエステル、その他を有していてもよい。

【0096】これらの非重合化合物は、それらの単独では所期のレジスト特性を奏することができないので、アルカリ可溶性の重合体又は共重合体を併用することが必要である。ここで使用することのできるアルカリ可溶性の重合体又は共重合体は、以下に記載するものに限定さ

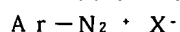
れるわけではないけれども、例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボン酸含有樹脂、その他を包含する。なお、非重合化合物とアルカリ可溶性重合体又は共重合体の混合比は、使用する化合物等の特性、所望とするレジスト特性、その他のファクターに応じて広い範囲で変更することができる。

【0097】また、本発明の化学増幅型レジストにおいて上記したような酸感応性重合体又は共重合体あるいは非重合化合物と組み合わせて用いられる酸発生剤は、レジストの化学において一般的に用いられている酸発生剤、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線、レーザー光などの放射線の照射によりプロトン酸を生じる物質であることができる。本発明の実施において適当な酸発生剤は、以下に列挙するものに限定され



ないけれども、次のようなものを包含する。

(1) 次式により表されるジアゾニウム塩：

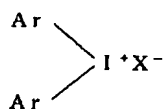


(上式において、Arは、置換もしくは非置換の芳香族基、例えばフェニル基など、又は脂環式基を表し、そしてXは、ハロゲン、例えばCl、Br、IあるいはF、BF<sub>4</sub>、BF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、ClO<sub>4</sub>又は有機スルホン酸アニオンなどを表す)

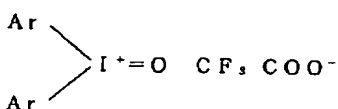
(2) 次式により表されるヨードニウム塩：

【0098】

【化67】



又は

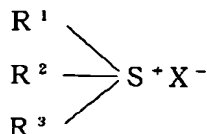


【0099】(上式において、Ar及びXは、前記定義に同じである)

(3) 次式により表されるスルホニウム塩：

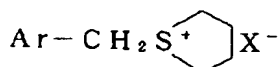
【0100】

【化68】



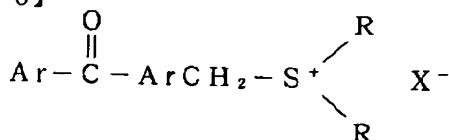
【0101】

【化69】



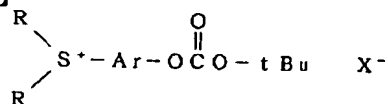
【0102】

【化70】



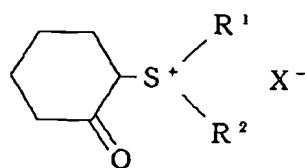
【0103】

【化71】



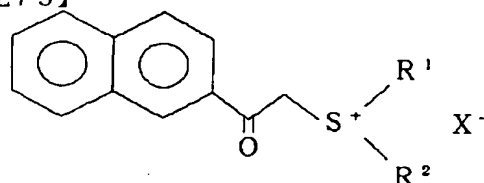
【0104】

【化72】



【0105】

【化73】

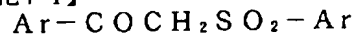


【0106】(上式において、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、Ar及びXは、それぞれ、前記定義に同じであり、例えば、Rはメチル基などであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はフェニル基などであり、そしてtBuは、t-ブチル基である)

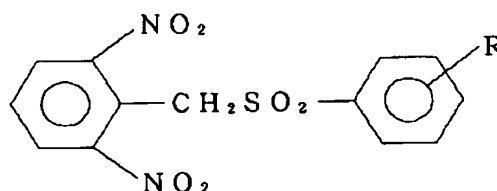
(4) 次式により表されるスルホン酸エステル：

【0107】

【化74】



又は

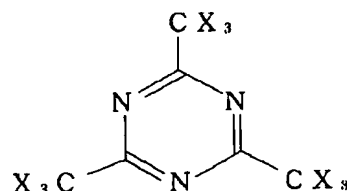


【0108】(上式において、Ar及びRは、前記定義に同じである)

(5) 次式により表されるオキサアゾール誘導体：

【0109】

【化75】



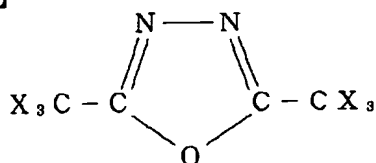
【0110】(上式において、Xは前記定義に同じであり、但し、-CX<sub>3</sub>基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であってもよい)

(6) 次式により表されるs-トリアジン誘導体：

【0111】

45

【化76】



【0112】（上式において、Xは前記定義に同じであり、但し、 $-\text{CX}_3$  基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であってもよい）

（7）次式により表されるジスルホン誘導体：

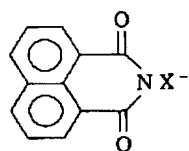
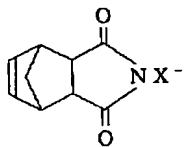
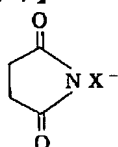


（上式において、Arは前記定義に同じである）

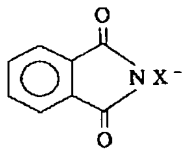
（8）次式により表されるイミド化合物：

【0113】

【化77】



又は



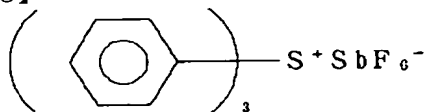
【0114】（上式において、Xは前記定義に同じである）

（9）その他、例えばオキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなど。

これらの酸発生剤は、さらに具体的にいくつかの例を示すと、次のような化合物である。トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート：

【0115】

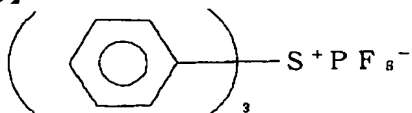
【化78】



【0116】トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート：

【0117】

【化79】

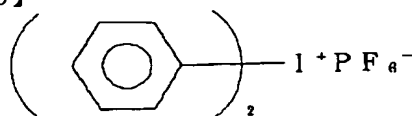


【0118】ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェート：

46

【0119】

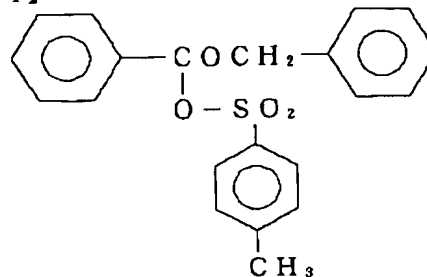
【化80】



【0120】ベンゾイントシレート：

【0121】

【化81】

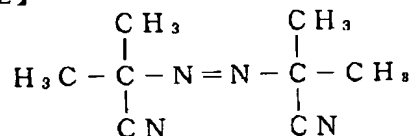


【0122】本発明を実施するに当って、上記したような酸感応性化合物と酸発生剤とから化学増幅型レジストを調製する。例えば、かかるレジストの調製は、レジストの化学において一般的に行われている技法を使用して常法に従って、レジスト溶液の形で調製することができる。例えば、レジストを構成する酸感応性化合物が上記したような重合体又は共重合体である場合、その重合体又は共重合体を形成するための選ばれた単量体を適当な重合開始剤の存在において重合せしめ、次いで得られた重合体又は共重合体の溶液に酸発生剤を添加してレジスト溶液とすることができる。ここで使用する重合条件及び重合開始剤は、常用されている広い範囲のものの中から任意に選択して使用することができる。例えば、適当な重合開始剤の一例として、次のようなものを挙げることができる。

AIBN（アゾイソブチロニトリル）：

【0123】

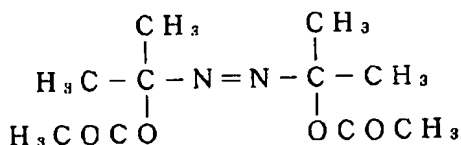
【化82】



【0124】MAIB（ジメチル-2, 2-アゾイソブチレート）：

【0125】

【化83】



【0126】化学増幅型レジストの調製において、酸感応性化合物に添加する酸発生剤の量は、広い範囲にわたって変更することができ、一般には約1～30重量%、好ましくは約1～15重量%である。また、そのような

レジストの溶液の調製に用いる溶媒は、レジストの種類、塗布条件、その他のファクタに応じていろいろに変更し得るというものの、好ましくは、例えばシクロヘキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、乳酸エチルなどの有機溶媒である。

【0127】本発明によるレジストパターンの形成方法は、任意のいろいろな工程を経て実施することができるというものの、好ましくは、次のようにして実施することができる。最初に、上記のようにして調製した化学増幅型レジストの溶液を被処理基板上に塗布する。ここで使用する被処理基板は、半導体装置及びその他の装置において通常用いられているいかなる基板であってもよく、具体的には、シリコン、酸化膜、ポリシリコン、窒化膜、アルミニウムなどをあげることができる。これらの基板は、すでに回路が作りこまれていても、あるいは作りこまれていなくてもよい。これらの基板は、場合によっては、レジストとの密着性を向上させるために、例えばヘキサメチルジシラザン（HMDS）などのような密着促進剤で前処理しておくことが好ましい。

【0128】レジスト溶液の塗布は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどのような常用の塗布装置を使用して行うことができる。形成されるレジスト膜の膜厚は、そのレジスト膜の用途などのファクターに応じて広く変更し得るというものの、通常約0.3～2.0 μmの範囲である。次いで、必要に応じて、放射線を選択的に露光する前に、上記工程で形成されたレジスト膜を約60～150℃、好ましくは約60～100℃の温度で約60～180秒間にわたってプリベークする。このプリベークには、例えばホットプレートのような加熱手段を用いることができる。

【0129】また、もしもレジスト膜の上にさらにトップコート膜（保護膜）を施すような場合には、例えば、オレフィン樹脂の溶液をスピンコート法によりレジスト膜上に塗布し、100℃前後の温度でベークを行うことによって、トップコート膜とすることができる。レジスト膜の形成及び任意にプリベーク後、そのレジスト膜を常用の露光装置で放射線に選択露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線・真空紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、エキシマ

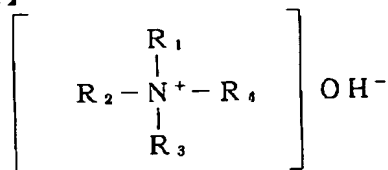
テツパ、その他である。露光条件は、その都度、適当な条件を選択することができる。この選択露光の結果、レジスト膜に含まれる酸発生剤から酸が発生せしめられる。

【0130】次いで、露光後のレジスト膜を露光後ベーク（PEB）することによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を生じさせる。この露光後ベークは、先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60～150℃、好ましくは約100～150℃である。なお、トップコート膜を併用している場合には、この露光後ベークの後であって現像の前、例えば有機溶剤によってそれを剥離除去する。

【0131】露光後ベークを完了した後、露光後のレジスト膜を常法に従って液体现像する。ここで使用する現像液は、この技術分野で一般的に用いられている現像液のなかから、適当なものを任意に選択することができる。とりわけ好ましい現像液は、先に引用した特開平7-23053号明細書のなかで提案されているように、現像剤としての、次式のアンモニウム化合物：

【0132】

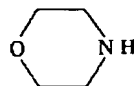
【化84】



【0133】（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれ、同一もしくは異なっているいてもよく、1～6個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基を表す）、次式のモルフォリン化合物：

【0134】

【化85】



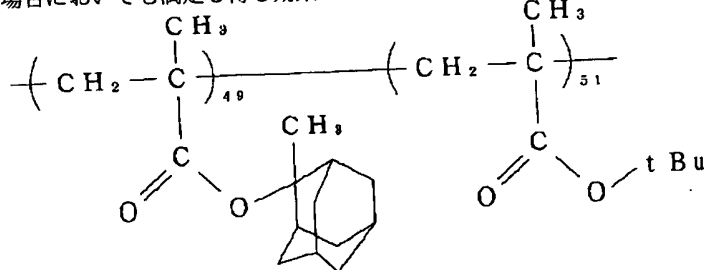
【0135】又はその混合物の水溶液又はアルコール溶液を含む現像液である。現像剤としてのアンモニウム化合物の好ましい例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、テトラメチルアンモニウムハイドロキッド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムハイドロキッド（TEAH）、テトラプロピルアンモニウムハイドロキッド（TPAH）、テトラブチルアンモニウムハイドロキッド（TBAH）、などを包含する。

【0136】これらの現像剤を水に溶解するかもしくは、例えばメタノール、エタール、イソプロピルアルコール等のアルコールに溶解して現像液となす。溶解する現像剤の濃度は、広く変更することができるけれども、一般的に約0.1～15重量%の範囲、好ましくは約0.1～10重量%の範囲である。現像時間は、これも

特に限定されるわけではないけれども、一般的に約1～5分間の範囲、好ましくは約1～3分間の範囲である。現像の結果、レジスト膜の露光域が溶解除去せしめられて、所望とするレジストパターンを得ることができる。最後に、得られたレジストパターンも常法に従って純水でリンスし、そして乾燥する。

【0137】以上の説明及び下記の実施例から理解されるように、本発明では、化学増幅型レジスト材料として、その構造中に前式(I)～(VI)により表される、脂環式基を有しかつその環骨格を構成する炭素原子の1個が適当な低級アルキル基で置換された部分を有する脱保護基あるいはその環骨格が他原子を1個以上經由してエステル結合している脱保護基を具えた化合物を用いることにより、露光部の溶解性が増大し、現像がスムーズに進行するため、レジスト膜の剥がれやクラックを低減し、安定したパターンニング特性を得ることができ、あるいは、脂環式炭化水素基に起因する剛直性を低減し、安定したパターンニング特性を得ることができる。

【0138】本発明において用いられる脱保護基は、脂環式ユニットと脱保護ユニットとからなる化学レジストにおいて特に著しい効果を奏することが判明しているけれども、他のレジストの場合においても満足し得る効果



【0141】得られた共重合体は、組成比(m:n)が49:51、重量平均分子量(Mw)が6890、そして分散度(Mw/Mn)が1.89であった。

## 例2

前記例1において調製した2-メチルアダマンチルメタクリレート/t-ブチルアクリレート共重合体に15重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理したシリコン基板上に膜厚0.7μmでスピンコートし、ホットプレート上で100℃で100秒間プリベークした。

【0142】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ(ニコン社製、NA=0.45)で波長248nmのKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を130℃で60秒間PEB(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.27Nのテトラメチルアンモニウムハイドロキ

シド(TMAH)水溶液で60秒間現像し、さらに純水を奏することができる。なお、特に顕著な効果を奏するレジストとしては、前記したように、アダマンタン及びその誘導体、ノルボルナン及びその誘導体、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン及びその誘導体などの脂環式基を含む樹脂を挙げることができる。

## 【0139】

【実施例】次いで、本発明をそのいくつかの実施例を参照して説明する。なお、下記の実施例はほんの一例であって、これによって本発明が限定されるものではないことを理解されたい。

## 例1

メタクリル酸2-メチルアダマンチルモノマとアルリル酸t-ブチルモノマを4:6の割合で重合容器に仕込み、2モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN(アゾイソブチロニトリル)を5モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表される2-メチルアダマンチルメタクリレート/t-ブチルアクリレート共重合体を得られた。

## 【0140】

## 【化86】

で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は21.2mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.275μm L&S(ライン・アンド・スペース)であった。

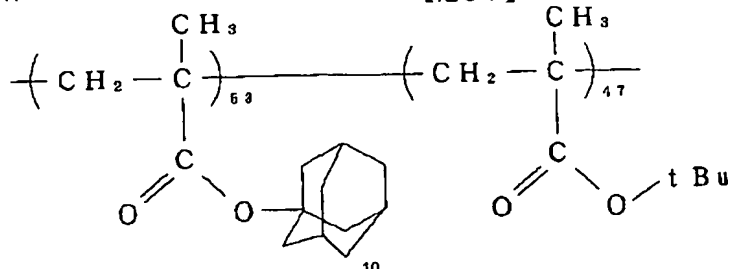
## 例3

前記例2に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、現像液として、0.27NのTMAH水溶液に代えて同濃度(0.27N)のテトラブチルアンモニウムハイドロキシド(TBAH)水溶液を使用した。前記例2の場合と同様の満足し得るレジストパターンが、E<sub>th</sub>=28.6mJ/cm<sup>2</sup>で解像力=0.275μm L&Sで得られた。

## 例4(比較例)

前記例1及び例2に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、比較のため、前記例1に記載の手法で次式により表されかつその組成比(m:n)が53:47、重量平均分子量(Mw)が3830、そして分散度(Mw/Mn)

Mn) が2. 1のアダマンチルメタクリレート／*t*-ブチルアクリレート共重合体:



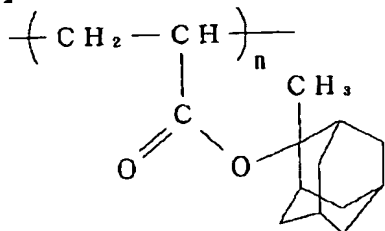
【0144】を調製した。得られた共重合体を使用して前記例2に記載のようにレジストプロセスを実施したけれども、まったくパターンが得られなかった。

#### 例5

アクリル酸2-メチルアダマンチルモノマを重合容器に仕込み、2モル/Lのトルエン溶液とした。このトルエン溶液に重合開始剤、AIBNを2モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、メタノールを沈殿剤として精製を行った。次式により表される2-メチルアダマンチルアクリレート重合

【0145】

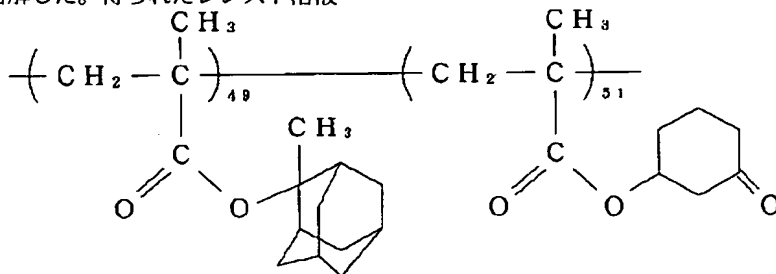
【化88】



【0146】得られた重合体は、重量平均分子量(Mw)が8950、そして分散度(Mw/Mn)が1.8であった。

#### 例6

前記例5において調製した2-メチルアダマンチルアクリレート重合体に15重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液



【0149】得られた共重合体は、組成比(m:n)が49:51、重量平均分子量(Mw)が14400、そ

【0143】

【化87】

を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理したシリコン基板上に膜厚0.7μmでスピコートし、ホットプレート上で100℃で100秒間プリベークした。

【0147】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ(ニコン社製、NA=0.45)で波長248nmのKrFレーザー光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を130℃で60秒間PEB(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.27Nのテトラメチルアンモニウムハイドロキシド(TMAH)水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザー光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーEtは32mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.30μm L&Sであった。

#### 例7

メタクリル酸2-メチルアダマンチルモノマとメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルモノマを4:6の割合で重合容器に仕込み、2モル/Lのトルエン溶液とした。このトルエン溶液に重合開始剤、AIBNを5モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、メタノールを沈殿剤として精製を行った。次式により表される2-メチルアダマンチルメタクリレート/3-オキシシクロヘキシルメタクリレート共重合体

【0148】

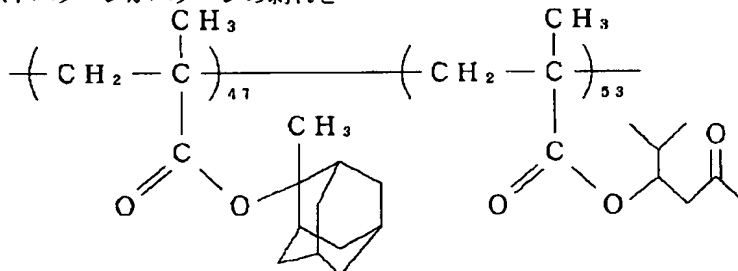
【化89】

して分散度(Mw/Mn)が2.30であった。

#### 例8

前記例7において調製した2-メチルアダマンチルメタクリレート/3-オキソシクロヘキシルメタクリレート共重合体に5重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理したシリコン基板上に膜厚0.7 $\mu$ mでスピコートし、ホットプレート上で100℃で100秒間プリベークした。

【0150】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ(ニコン社製、NA=0.45)で波長248nmのKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.27Nのテトラメチルアンモニウムハイドロキシド(TMAH)水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを



【0152】得られた共重合体は、組成比(m:n)が47:53、重量平均分子量(Mw)が7420、そして分散度(Mw/Mn)が2.40であった。

#### 例10

前記例9において調製した2-メチルアダマンチルメタクリレート/3-オキソ-1,1-ジメチルブチルメタクリレート共重合体に5重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理したシリコン基板上に膜厚0.7 $\mu$ mでスピコートし、ホットプレート上で100℃で100秒間プリベークした。

【0153】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ(ニコン社製、NA=0.45)で波長248nmのKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を130℃で60秒間PEB(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.27Nのテトラメチルアンモニウムハイドロキ

シド(TMAH)水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は9.6mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.275 $\mu$ m L&Sであった。

#### 例9

メタクリル酸2-メチルアダマンチルモノマとメタクリル酸3-オキソ-1,1-ジメチルブチルモノマを4:6の割合で重合容器に仕込み、2モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。このジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを5モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表される2-メチルアダマンチルメタクリレート/3-オキソ-1,1-ジメチルブチルメタクリレート共重合体を得られた。

【0151】

【化90】

シド(TMAH)水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は32mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.325 $\mu$ m L&Sであった。

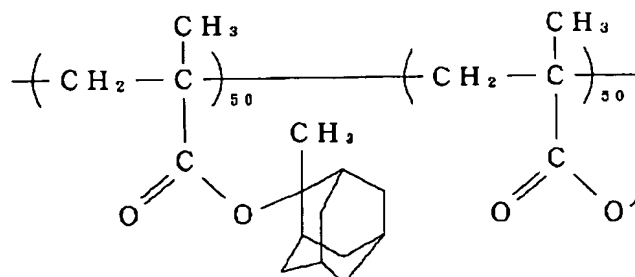
#### 例11

メタクリル酸2-メチルアダマンチルモノマとメタクリル酸3-メタクリロイルオキシ酪酸メチルモノマを4:6の割合で重合容器に仕込み、2モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。このジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを2モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表される2-メチルアダマンチルメタクリレート/3-メタクリロイルオキシ酪酸メチルメタクリレート共重合体を得られた。

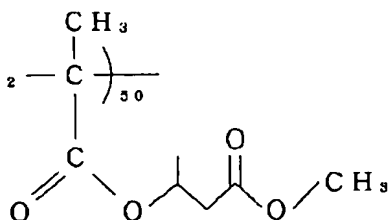
【0154】

【化91】

55



56



【0155】得られた共重合体は、組成比 (m : n) が 50 : 50、重量平均分子量 (Mw) が 12090、そして分散度 (Mw/Mn) が 1.95 であった。

#### 例 12

前記例 11 において調製した 2-メチルアダマンチルメタクリレート/3-メタクリロイルオキシ酪酸メチルメタクリレート共重合体に 15 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で前処理したシリコン基板上に膜厚 0.7 μm でスピコートし、ホットプレート上で 100℃ で 100 秒間プリベークした。

【0156】プリベークの完了後、得られたレジスト膜を KrF エキシマステッパ (ニコン社製、NA=0.45) で波長 248nm の KrF レーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を 130℃ で 6

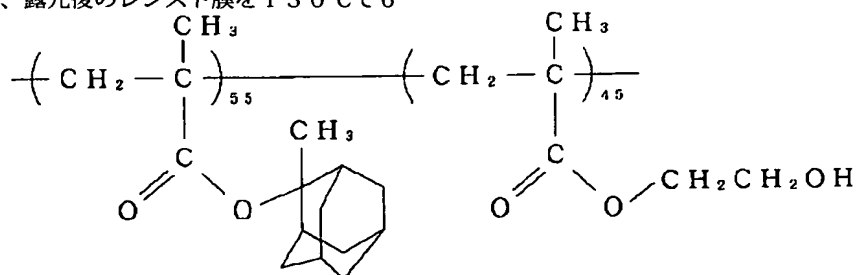
10 0 秒間 PEB (露光後ベーク) した。その後、レジスト膜を 0.27N のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド (TMAH) 水溶液で 60 秒間現像し、さらに純水で 30 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 29 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.30 μm L & S であった。

#### 例 13

前記例 11 に記載の手法を繰り返して、次式により表されかつその組成比 (m : n) が 55 : 45、重量平均分子量 (Mw) が 11520、そして分散度 (Mw/Mn) が 2.38 の 2-メチルアダマンチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体：

【0157】

【化 92】



【0158】を調製した。次いで、上記のようにして調製した 2-メチルアダマンチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体に 15 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で前処理したシリコン基板上に膜厚 0.7 μm でスピコートし、ホットプレート上で 100℃ で 100 秒間プリベークした。

【0159】プリベークの完了後、得られたレジスト膜を KrF エキシマステッパ (ニコン社製、NA=0.45) で波長 248nm の KrF レーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を 130℃ で 60 秒間 PEB (露光後ベーク) した。その後、レジスト膜を 0.27N のテトラメチルアンモニウムハイドロキ

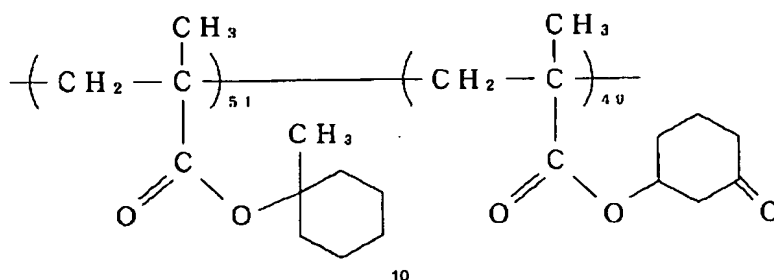
シド (TMAH) 水溶液で 60 秒間現像し、さらに純水で 30 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 12 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.325 μm L & S であった。

#### 例 14

メタクリル酸 2-メチルシクロヘキシルモノマとメタクリル酸 3-オキシシクロヘキシルモノマを 4 : 6 の割合で重合容器に仕込み、2 モル/L のトルエン溶液とした。このトルエン溶液に重合開始剤、AIBN を 5 モル%の量で添加し、80℃ で約 8 時間にわたって重合させた。重合の完結後、メタノールを沈殿剤として精製を行った。次式により表される 2-メチルシクロヘキシルメタクリレート/3-オキシシクロヘキシルメタクリレ

ト共重合体が得られた。

【0160】



【0161】得られた共重合体は、組成比 (m : n) が 51 : 49、重量平均分子量 (Mw) が 7115、そして分散度 (Mw/Mn) が 1.9 であった。

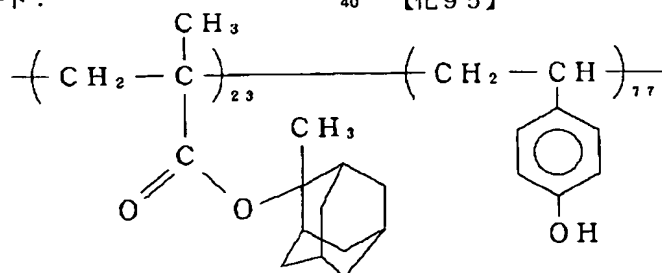
#### 例15

前記例14において調製した2-メチルシクロヘキシルメタクリレート/3-オキソシクロヘキシルメタクリレート共重合体に5重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で前処理したシリコン基板上に膜厚0.7 μmでスピンコートし、ホットプレート上で100℃で100秒間プリベークした。

【0162】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ (ニコン社製、NA=0.45) で波長248nmのKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を130℃で60秒間PEB (露光後ベーク) した。その後、レジスト膜を0.27Nのテトラメチルアンモニウムハイドロキシド (TMAH) 水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 7.2 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.275 μm L & S であった。

#### 例16

前記例7において調製した2-メチルアダマンチルメタクリレート/3-オキソシクロヘキシルメタクリレート共重合体に5重量%の酸発生剤、次式により表される2-オキソシクロヘキシルメチルシクロヘキシルスルホニウムトリクロロスルホネート：

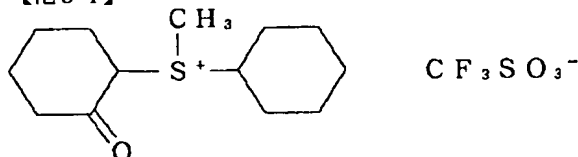


【0166】に2重量%の酸発生剤、トリフェニルスル

【化93】

【0163】

【化94】



【0164】を添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で前処理したシリコン基板上に膜厚0.7 μmでスピンコートし、ホットプレート上で100℃で100秒間プリベークした。プリベークの完了後、得られたレジスト膜をArF露光装置 (ニコン社製、NA=0.55) で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を130℃で60秒間PEB (露光後ベーク) した。その後、レジスト膜を0.27Nのテトラメチルアンモニウムハイドロキシド (TMAH) 水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 6 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.20 μm L & S であった。

#### 例17

次式により表される2-メチルアダマンチルメタクリレート/p-ビニルフェノール (組成比=23 : 77、重量平均分子量 (Mw) = 6480、分散度=3.1)：

【0165】

【化95】

ホニウムヘキサフルオロアンチモネートを添加し、シク



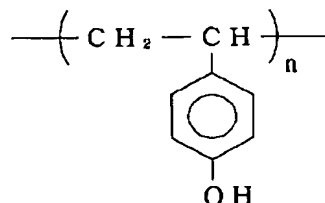
ロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）で前処理したシリコン基板上に膜厚 $0.7\mu\text{m}$ でスピンコートし、ホットプレート上で $100^\circ\text{C}$ で $100$ 秒間プリベークした。プリベークの完了後、得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ（ニコン社製、 $\text{NA}=0.45$ ）で波長 $248\text{nm}$ のKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を $130^\circ\text{C}$ で $60$ 秒間PEB（露光後ベーク）した。その後、レジスト膜を $0.27\text{N}$ のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド（TMAH）水溶液で $60$ 秒間現像し、さらに純水で $30$ 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は $82\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、解像力は $0.325\mu\text{m}$  L & Sであった。

#### 例 18

前記例 5 において調製した 2-メチルアダマンチルアクリレート重合体、重量平均分子量（ $M_w$ ） $=8950$ 及び分散度 $=1.8$ 、を次式により表されるポリビニルフェノール、重量平均分子量（ $M_w$ ） $=5150$ 及び分散度 $=2.8$ ：

【0167】

【化96】



【0168】に $20$ 重量%の割合で添加し、さらに $5$ 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを添加し、得られた混合物をシクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）で前処理したシリコン基板上に膜厚 $0.7\mu\text{m}$ でスピンコートし、ホットプレート上で $100^\circ\text{C}$ で $100$ 秒間プリベークした。

【0169】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ（ニコン社製、 $\text{NA}=0.45$ ）で波長 $248\text{nm}$ のKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を $110^\circ\text{C}$ で $60$ 秒間PEB（露光後ベーク）した。その後、レジスト膜を $0.27\text{N}$ のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド（TMAH）水溶液で $60$ 秒間現像し、さらに純水で $30$ 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は $8.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、解像力は $0.325\mu\text{m}$  L & Sであった。

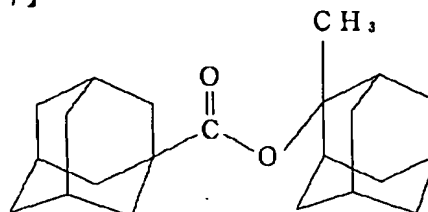
#### 例 19

前記例 18 で用いたものと同じポリビニルフェノール、重量平均分子量（ $M_w$ ） $=5150$ 及び分散度 $=2$ 。

8、に次式により表される 1-アダマンチルカルボン酸 2-メチルアダマンチルエステル：

【0170】

【化97】



【0171】を $30$ 重量%の割合で添加し、さらに $5$ 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを添加し、得られた混合物をシクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）で前処理したシリコン基板上に膜厚 $0.7\mu\text{m}$ でスピンコートし、ホットプレート上で $100^\circ\text{C}$ で $100$ 秒間プリベークした。

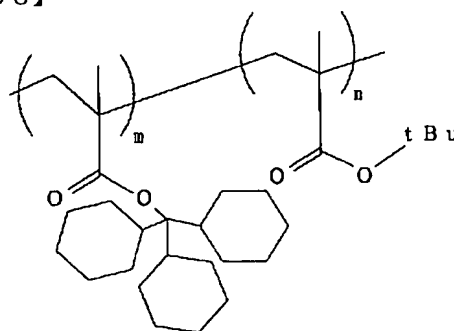
【0172】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ（ニコン社製、 $\text{NA}=0.45$ ）で波長 $248\text{nm}$ のKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を $110^\circ\text{C}$ で $60$ 秒間PEB（露光後ベーク）した。その後、レジスト膜を $0.27\text{N}$ のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド（TMAH）水溶液で $60$ 秒間現像し、さらに純水で $30$ 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は $11\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、解像力は $0.35\mu\text{m}$  L & Sであった。

#### 例 20

次式により表されかつその組成比（ $m:n$ ）が $5:5$ 、そして重量平均分子量（ $M_w$ ）が $23000$ である共重合体を用意した。

【0173】

【化98】



【0174】この共重合体に共重合体の $2$ 重量%の酸発

61

生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート (TPS  $\text{SO}_3\text{CF}_3$ ) を添加し、共重合体濃度が15重量%となるように乳酸エチル (EL) に溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で前処理したシリコン基板上にスピコートし、ホットプレート上で100℃で1分間プリベークした。膜厚1.0  $\mu\text{m}$  のレジスト膜が得られた。

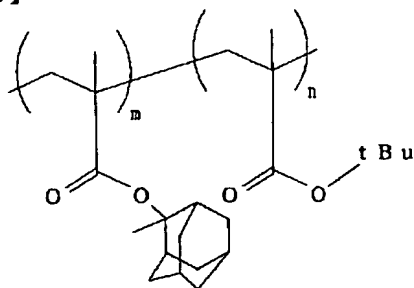
【0175】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザコンタクトアライナ (NA=0.55) で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光直後のレジスト膜を150℃のホットプレート上で60秒間PEB (露光後ベーク) した。その後、レジスト膜を東京応化工業社製のアルカリ現像液、MMD-3で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は0.50  $\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例21 (比較例)

前記例20に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、比較のため、次式により表されかつその組成比 (m:n) が5:5、そして重量平均分子量 (Mw) が14000である共重合体を用意した。

【0176】

【化99】



【0177】0.50  $\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース) の解像力でレジストパターンが得られたけれども、パターン周辺にクラックを生じてしまった。

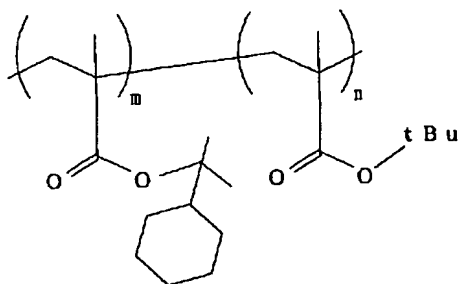
#### 例22

前記例20に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、次式により表されかつその組成比 (m:n) が5:5、そして重量平均分子量 (Mw) が18000である共重合体を用意した。

【0178】

【化100】

62



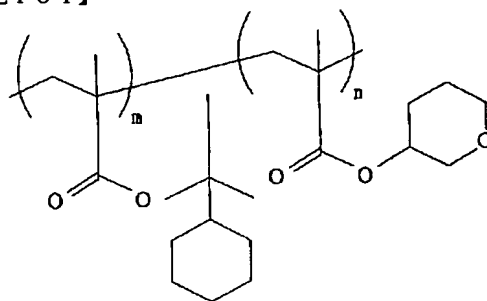
【0179】露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は0.50  $\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例23

前記例20に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、次式により表されかつその組成比 (m:n) が5:5、そして重量平均分子量 (Mw) が11000である共重合体を用意した。

【0180】

20 【化101】



30

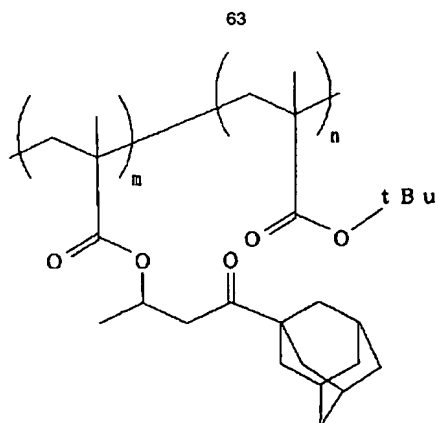
【0181】露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は0.50  $\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例24

前記例20に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、次式により表されかつその組成比 (m:n) が5:5、そして重量平均分子量 (Mw) が8000である共重合体を用意した。

40 【0182】

【化102】



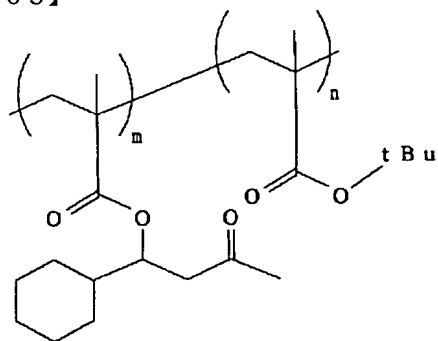
【0183】露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は $0.50\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 2 5

前記例 2 0 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、次式により表されかつその組成比 (m : n) が 5 : 5、そして重量平均分子量 (Mw) が 9000 である共重合体を用意した。

【0184】

【化103】



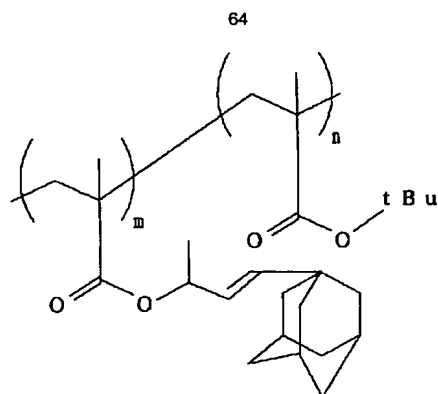
【0185】露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は $0.50\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 2 6

前記例 2 0 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、次式により表されかつその組成比 (m : n) が 5 : 5、そして重量平均分子量 (Mw) が 7800 である共重合体を用意した。

【0186】

【化104】



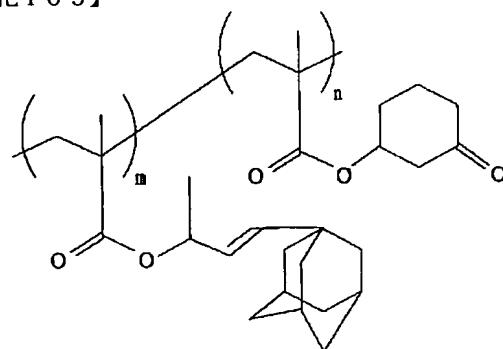
【0187】露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は $0.50\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 2 7

前記例 2 0 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、次式により表されかつその組成比 (m : n) が 5 : 5、そして重量平均分子量 (Mw) が 6500 である共重合体を用意した。

【0188】

【化105】



【0189】露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は $0.50\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース) であった。

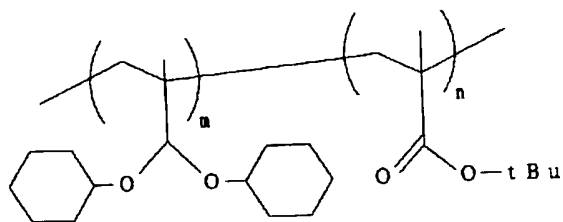
#### 例 2 8

前記例 2 0 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、次式により表されかつその組成比 (m : n) が 5 : 5、そして重量平均分子量 (Mw) が 16000 である共重合体を用意した。

【0190】

【化106】

65



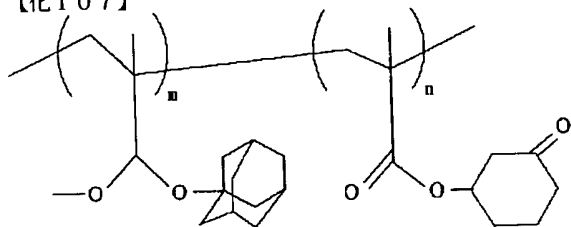
【0191】露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は $0.60\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース)であった。

### 例 2 9

前記例 2 0 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、次式により表されかつその組成比 (m : n) が 5 : 5、そして重量平均分子量 (Mw) が 12500 である共重合体を用意した。

【0192】

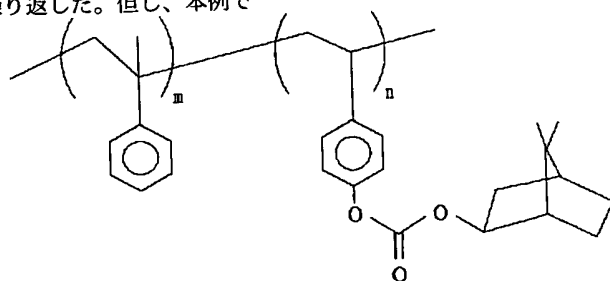
【化 1 0 7】



【0193】露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は $0.50\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース)であった。

### 例 3 0

前記例 2 0 に記載の手法を繰り返した。但し、本例で



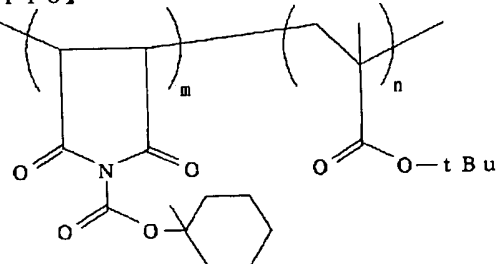
【0197】露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は $0.55\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース)であった。

### 例 3 2

前記例 2 0 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、次式により表されかつその組成比 (m : n) が 5 : 5、そして重量平均分子量 (Mw) が 9500 である共重合体を用意した。

【0198】

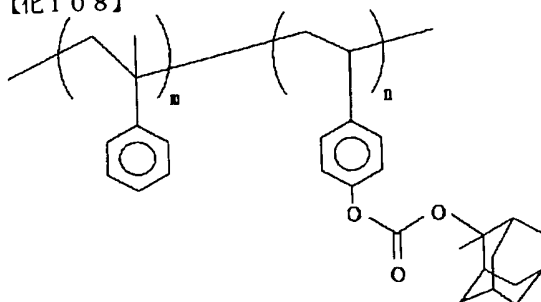
【化 1 1 0】



は、次式により表されかつその組成比 (m : n) が 5 : 5、そして重量平均分子量 (Mw) が 18000 である共重合体を用意し、また、露光源として、ArFエキシマレーザコンタクトアライナに代えて、遠紫外線光コンタクトアライナを使用した。

【0194】

【化 1 0 8】



【0195】露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は $0.50\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース)であった。

### 例 3 1

前記例 2 0 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、次式により表されかつその組成比 (m : n) が 5 : 5、そして重量平均分子量 (Mw) が 17500 である共重合体を用意し、また、露光源として、ArFエキシマレーザコンタクトアライナに代えて、遠紫外線光コンタクトアライナを使用した。

【0196】

【化 1 0 9】

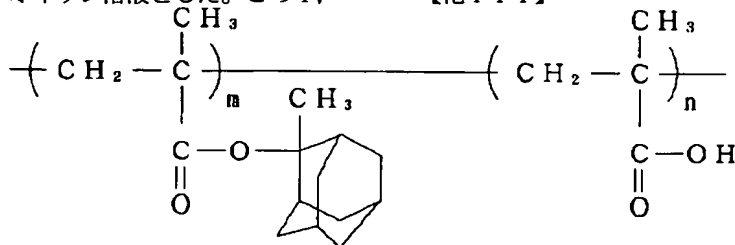
40

50

【0199】露光に用いたマスクサイズ通りのレジストパターンがパターンのクラックや剥れを生じることなく得られた。解像力は $0.60\mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース)であった。

### 例33

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルモノマとメタクリル酸モノマを7:3の割合で重合容器に仕込み、1モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,

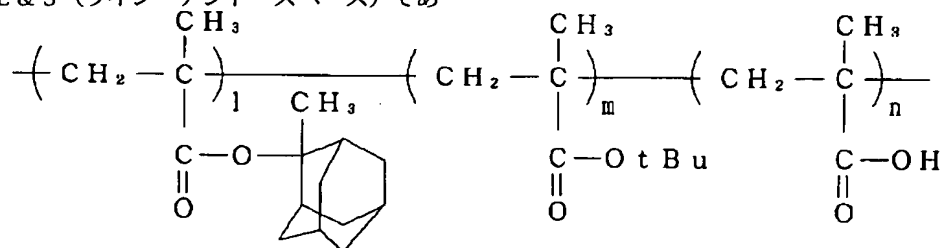


【0201】得られた共重合体は、組成比(m:n)が7:3、重量平均分子量(Mw)が8500、そして分散度(Mw/Mn)が2.10であった。

### 例34

前記例33において調製したメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸共重合体に2重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリプレート(TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)を添加し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理したシリコン基板上に膜厚0.4μmでスピコートし、ホットプレート上で120℃で60秒間プリベークした。

【0202】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をArFエキシマ露光装置(NA=0.55)で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.118重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド(TMAH)水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は21.5mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.175μm L&S (ライン・アンド・スペース)であ



【0204】得られた共重合体は、組成比(1:m:

4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN(アゾイソブチロニトリル)を20モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸共重合体を得られた。

【0200】

【化111】

った。

### 例35

前記例34に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、露光装置として、ArFエキシマ露光装置に代えてKrFエキシマステッパ(NA=0.45)を使用し、波長248nmのKrFレーザ光で選択露光を行った。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は1.48mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.275μm L&S (ライン・アンド・スペース)であった。

### 例36

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルモノマ、メタクリル酸t-ブチルモノマ及びメタクリル酸モノマを8:7:5の割合で重合容器に仕込み、1モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを20モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸t-ブチル/メタクリル酸共重合体を得られた。

【0203】

【化112】

n)が50:29:21、重量平均分子量(Mw)が7

800、そして分散度 (Mw/Mn) が 2.20 であった。

#### 例 3.7

前記例 3.6 において調製したメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸 t-ブチル/メタクリル酸共重合体に 2 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート (TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) を添加し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDS で前処理したシリコン基板上に膜厚 0.4 μm でスピコートし、ホットプレート上で 120℃ で 60 秒間プリベークした。

【0205】プリベークの完了後、得られたレジスト膜を ArF エキシマ露光装置 (NA=0.55) で波長 193nm の ArF レーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を 150℃ で 60 秒間 PEB (露光後ベーク) した。その後、レジスト膜を 0.118 重量%の TMAH 水溶液で 60 秒間現像し、さらに純水で 30 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 1.4 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.170 μm L & S (ライン・アンド・スペース) で

あった。

#### 例 3.8

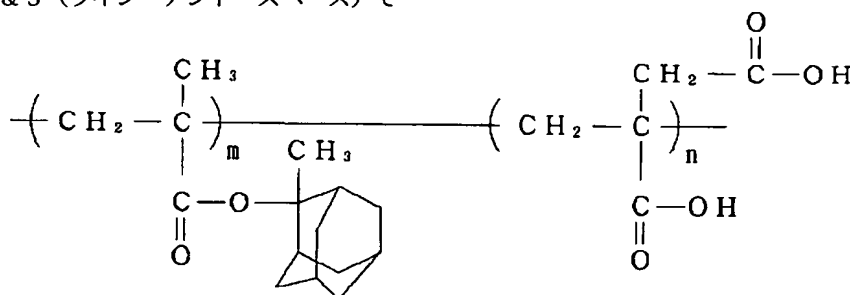
前記例 3.7 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、露光装置として、ArF エキシマ露光装置に代えて KrF エキシマステッパ (NA=0.45) を使用し、波長 248nm の KrF レーザ光で選択露光を行った。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 14.4 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.250 μm L & S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 3.9

メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルモノマ及びイタコン酸モノマを 9:1 の割合で重合容器に仕込み、1 モル/L の 1,4-ジオキサン溶液とした。この 1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN を 20 モル%の量で添加し、80℃ で約 8 時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/イタコン酸共重合体得られた。

【0206】

【化 113】



【0207】得られた共重合体は、組成比 (m:n) が 88:12、重量平均分子量 (Mw) が 6700、そして分散度 (Mw/Mn) が 2.18 であった。

#### 例 4.0

前記例 3.9 において調製したメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/イタコン酸共重合体に 2 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート (TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) を添加し、乳酸エチル (EL) に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDS で前処理したシリコン基板上に膜厚 0.4 μm でスピコートし、ホットプレート上で 120℃ で 60 秒間プリベークした。

【0208】プリベークの完了後、得られたレジスト膜を ArF エキシマ露光装置 (NA=0.55) で波長 193nm の ArF レーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を 150℃ で 60 秒間 PEB (露光後ベーク) した。その後、レジスト膜を 0.118 重量%の TMAH 水溶液で 60 秒間現像し、さらに純

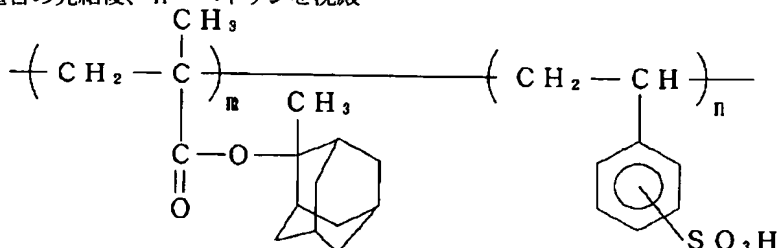
水で 30 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 2.8 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.175 μm L & S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 4.1

前記例 4.0 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、露光装置として、ArF エキシマ露光装置に代えて KrF エキシマステッパ (NA=0.45) を使用し、波長 248nm の KrF レーザ光で選択露光を行った。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 25.0 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.275 μm L & S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 4.2

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルモノマ及び  
ビニルベンゼンスルホン酸モノマを8:2の割合で重合  
容器に仕込み、1モル/Lの1,4-ジオキサン溶液と  
した。この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN  
を20モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわた  
って重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿

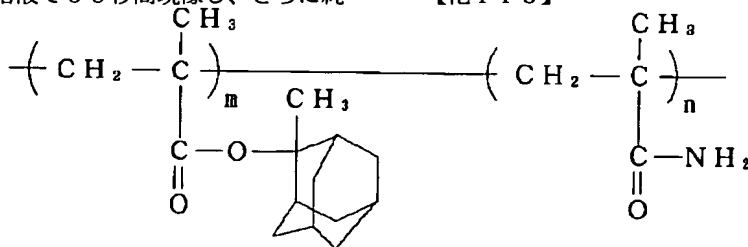


【0210】得られた共重合体は、組成比(m:n)が  
76:24、重量平均分子量(Mw)が6400、そし  
て分散度(Mw/Mn)が2.42であった。

#### 例43

前記例42において調製したメタクリル酸2-メチル-  
2-アダマンチル/ビニルベンゼンスルホン酸共重合体  
に2重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリ  
プレート(TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)を添加し、乳酸エチル  
(EL)に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMD  
Sで前処理したシリコン基板上に膜厚0.4μmでスピ  
ンコートし、ホットプレート上で120℃で60秒間プ  
リベークした。

【0211】プリベークの完了後、得られたレジスト膜  
をKrFエキシマステッパ(NA=0.45)で波長2  
48nmのKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続  
いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB  
(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.23  
6重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純



【0213】得られた共重合体は、組成比(m:n)が  
75:25、重量平均分子量(Mw)が7600、そし  
て分散度(Mw/Mn)が2.13であった。

#### 例45

前記例44において調製したメタクリル酸2-メチル-  
2-アダマンチル/メタクリル酸アミド共重合体に2重  
量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリプレ  
ート(TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)を添加し、乳酸エチル(EL)  
に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで  
前処理したシリコン基板上に膜厚0.4μmでスピ

剤として精製を行った。次式により表されるメタクリ  
ル酸2-メチル-2-アダマンチル/ビニルベンゼンスル  
ホン酸共重合体を得られた。

【0209】

【化114】

水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パタ  
ーンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥  
れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線  
量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は12.4mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像  
力は0.250μm L&S(ライン・アンド・スペース)  
であった。

#### 例44

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルモノマ及び  
メタクリル酸アミドモノマを7:3の割合で重合容器  
に仕込み、1モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。  
この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを  
20モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわた  
って重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿  
剤として精製を行った。次式により表されるメタクリ  
ル酸2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸アミド共  
重合体を得られた。

【0212】

【化115】

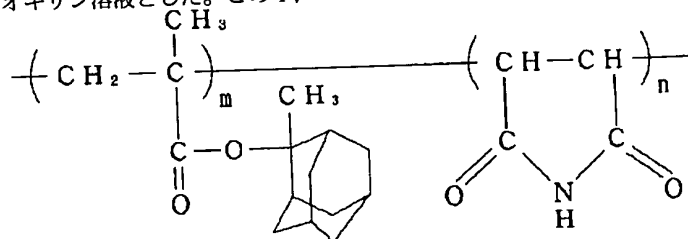
ートし、ホットプレート上で120℃で60秒間プリ  
ベークした。

【0214】プリベークの完了後、得られたレジスト膜  
をKrFエキシマステッパ(NA=0.45)で波長2  
48nmのKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続  
いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB  
(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.23  
6重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純  
水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パタ  
ーンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥

を生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $24.0 \text{ mJ/cm}^2$  であり、解像力は  $0.275 \mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 4 6

メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルモノマ及びマレイミドモノマを 7:3 の割合で重合容器に仕込み、1 モル/L の 1, 4-ジオキサン溶液とした。この 1,

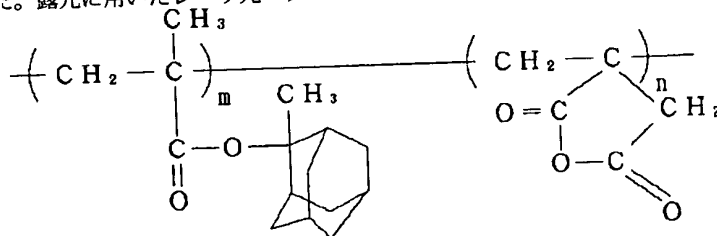


【0216】得られた共重合体は、組成比 (m:n) が 71:29、重量平均分子量 (Mw) が 8200、そして分散度 (Mw/Mn) が 2.55 であった。

#### 例 4 7

前記例 4 6 において調製したメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/マレイミド共重合体に 2 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート (TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) を添加し、乳酸エチル (EL) に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDS で前処理したシリコン基板上に膜厚 0.4  $\mu\text{m}$  でスピコートし、ホットプレート上で 120℃ で 60 秒間プリバークした。

【0217】プリバークの完了後、得られたレジスト膜を KrF エキシマステッパ (NA=0.45) で波長 248nm の KrF レーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を 150℃ で 60 秒間 PEB (露光後バーク) した。その後、レジスト膜を 0.23 6 重量%の TMAH 水溶液で 60 秒間現像し、さらに純水で 30 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パター



【0219】得られた共重合体は、組成比 (m:n) が 72:28、重量平均分子量 (Mw) が 8700、そして分散度 (Mw/Mn) が 2.31 であった。

#### 例 4 9

前記例 4 8 において調製したメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/無水イタコン酸共重合体に 2 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート (TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) を添加し、乳酸エチル (EL)

4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN を 20 モル%の量で添加し、80℃ で約 8 時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/マレイミド共重合体得られた。

【0215】

【化116】

ンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $30.0 \text{ mJ/cm}^2$  であり、解像力は  $0.275 \mu\text{m}$  L&S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 4 8

メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルモノマ及び無水イタコン酸モノマを 8:2 の割合で重合容器に仕込み、1 モル/L の 1, 4-ジオキサン溶液とした。この 1, 4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN を 20 モル%の量で添加し、80℃ で約 8 時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/無水イタコン酸共重合体得られた。

【0218】

【化117】

に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDS で前処理したシリコン基板上に膜厚 0.4  $\mu\text{m}$  でスピコートし、ホットプレート上で 120℃ で 60 秒間プリバークした。

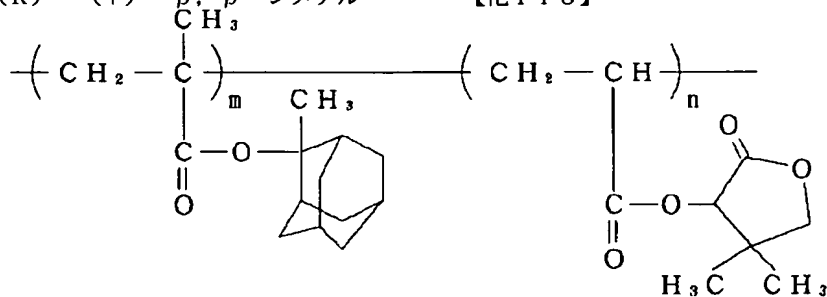
【0220】プリバークの完了後、得られたレジスト膜を KrF エキシマステッパ (NA=0.45) で波長 248nm の KrF レーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を 150℃ で 60 秒間 PEB



(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.118重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザー光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $26.1 \text{ mJ/cm}^2$  であり、解像力は  $0.275 \mu\text{m}$  L & S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 5 0

メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルモノマ及び  $\alpha$ -アクリル酸-(R)-(+)- $\beta$ ,  $\beta$ -ジメチル-



【0222】得られた共重合体は、組成比 (m:n) が 74:26、重量平均分子量 (Mw) が 6200、そして分散度 (Mw/Mn) が 2.25 であった。

#### 例 5 1

前記例 5 0 において調製したメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/ $\alpha$ -アクリル酸-(R)-(+)- $\beta$ ,  $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン共重合体に 2 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート (TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) を添加し、乳酸エチル (EL) に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDS で前処理したシリコン基板上に膜厚 0.4  $\mu\text{m}$  でスピコートし、ホットプレート上で 120℃ で 60 秒間プリベークした。

【0223】プリベークの完了後、得られたレジスト膜を ArF エキシマ露光装置 (NA=0.55) で波長 193nm の ArF レーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を 150℃ で 60 秒間 PEB (露光後ベーク) した。その後、レジスト膜を 2.38 重量%の TMAH 水溶液で 60 秒間現像し、さらに純水で 30 秒間リンスした。露光に用いたレーザー光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $1.9 \text{ mJ/cm}^2$  であり、解像力は  $0.170 \mu\text{m}$  L & S (ライン・アンド・スペース) で

$\gamma$ -ブチロラクトンモノマを 7:3 の割合で重合容器に仕込み、1モル/L の 1,4-ジオキサン溶液とした。この 1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN を 20モル%の量で添加し、80℃ で約 8 時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/ $\alpha$ -アクリル酸-(R)-(+)- $\beta$ ,  $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン共重合体が得られた。

【0221】

【化 118】

あった。

#### 例 5 2

前記例 5 1 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、露光装置として、ArF エキシマ露光装置に代えて KrF エキシマステッパ (NA=0.45) を使用し、波長 248nm の KrF レーザ光で選択露光を行った。露光に用いたレーザー光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $15.0 \text{ mJ/cm}^2$  であり、解像力は  $0.250 \mu\text{m}$  L & S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 5 3

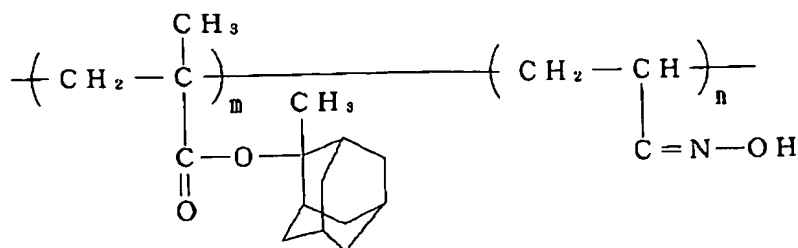
メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルモノマ及びビニルヒドロキシルオキシムモノマを 4:6 の割合で重合容器に仕込み、1モル/L の 1,4-ジオキサン溶液とした。この 1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN を 20モル%の量で添加し、80℃ で約 8 時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/ビニルヒドロキシルオキシム共重合体が得られた。

【0224】

【化 119】

77

78



【0225】得られた共重合体は、組成比 (m : n) が 66 : 44、重量平均分子量 (Mw) が 6200、そして分散度 (Mw/Mn) が 2.08 であった。

#### 例 5 4

前記例 5 3 において調製したメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/ビニルヒドロキシシロキサン共重合体に 2 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート (TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) を添加し、乳酸エチル (EL) に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDS で前処理したシリコン基板上に膜厚 0.4 μm でスピコートし、ホットプレート上で 120℃ で 60 秒間プリベークした。

【0226】プリベークの完了後、得られたレジスト膜を KrF エキシマステッパ (NA=0.45) で波長 248nm の KrF レーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を 150℃ で 60 秒間 PEB (露光後ベーク) した。その後、レジスト膜を 2.38 重量%の TMAH 水溶液で 60 秒間現像し、さらに純水

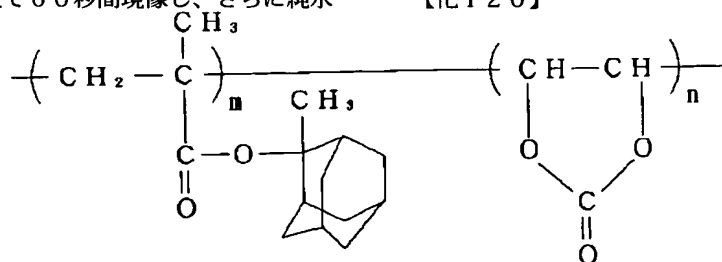
で 30 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 34.0 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.275 μm L&S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 5 5

メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルモノマ及びビニルカーボネートモノマを 1 : 9 の割合で重合容器に仕込み、1 モル/L の 1,4-ジオキサン溶液とした。この 1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN を 20 モル%の量で添加し、80℃ で約 8 時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/ビニルカーボネート共重合体得られた。

【0227】

【化 120】



【0228】得られた共重合体は、組成比 (m : n) が 82 : 18、重量平均分子量 (Mw) が 9300、そして分散度 (Mw/Mn) が 1.99 であった。

#### 例 5 6

前記例 5 5 において調製したメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/ビニルカーボネート共重合体に 2 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート (TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) を添加し、乳酸エチル (EL) に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDS で前処理したシリコン基板上に膜厚 0.4 μm でスピコートし、ホットプレート上で 120℃ で 60 秒間プリベークした。

【0229】プリベークの完了後、得られたレジスト膜を KrF エキシマステッパ (NA=0.45) で波長 248nm の KrF レーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を 150℃ で 60 秒間 PEB

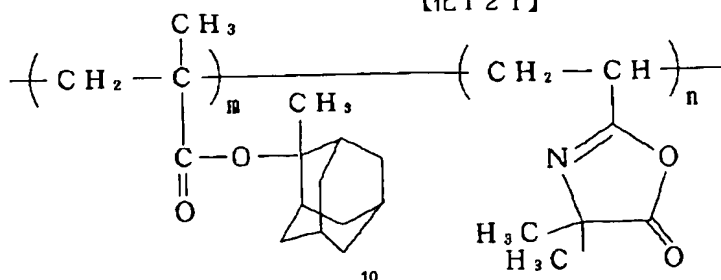
(露光後ベーク) した。その後、レジスト膜を 2.38 重量%の TMAH 水溶液で 60 秒間現像し、さらに純水で 30 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 31.0 mJ/cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.275 μm L&S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 5 7

メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルモノマ及びビニルアザラクトンモノマを 7 : 3 の割合で重合容器に仕込み、1 モル/L の 1,4-ジオキサン溶液とした。この 1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN を 20 モル%の量で添加し、80℃ で約 8 時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸 2-

メチル-2-アダマンチル/ビニルアザラクトン共重合体  
 体を得られた。

【0230】  
 【化121】



【0231】得られた共重合体は、組成比(m:n)が  
 71:29、重量平均分子量(Mw)が10200、そ  
 して分散度(Mw/Mn)が1.61であった。

#### 例58

前記例57において調製したメタクリル酸2-メチル-  
 2-アダマンチル/ビニルアザラクトン共重合体に2重  
 量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフ  
 レート(TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)を添加し、乳酸エチル(E  
 L)に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで  
 前処理したシリコン基板上に膜厚0.4μmでスピ  
 ンコートし、ホットプレート上で120℃で60秒間プリ  
 ベークした。

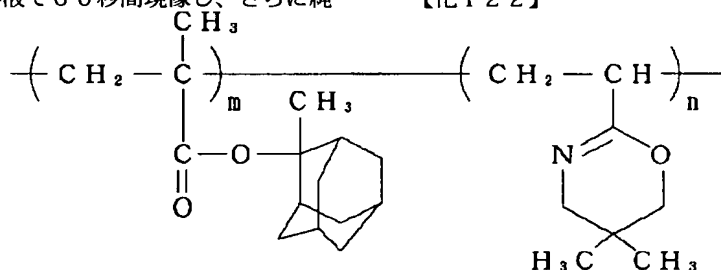
【0232】プリベークの完了後、得られたレジスト膜  
 をKrFエキシマステッパ(NA=0.45)で波長2  
 48nmのKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続  
 いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB  
 (露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.11  
 8重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純

水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パタ  
 ーンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥  
 れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線  
 量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は28.2mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力  
 は0.250μm L&S(ライン・アンド・スペース)  
 であった。

#### 例59

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルモノマ及び  
 ビニルオキサジンモノマを7:3の割合で重合容器に仕  
 込み、1mol/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。こ  
 の1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを2  
 0mol%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重  
 合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤とし  
 て精製を行った。次式により表されるメタクリル酸2-  
 メチル-2-アダマンチル/ビニルオキサジン共重合体  
 が得られた。

【0233】  
 【化122】



【0234】得られた共重合体は、組成比(m:n)が  
 70:30、重量平均分子量(Mw)が11000、そ  
 して分散度(Mw/Mn)が1.59であった。

#### 例60

前記例59において調製したメタクリル酸2-メチル-  
 2-アダマンチル/ビニルオキサジン共重合体に2重  
 量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフ  
 レート(TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)を添加し、乳酸エチル(E  
 L)に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで  
 前処理したシリコン基板上に膜厚0.4μmでスピ  
 ンコートし、ホットプレート上で120℃で60秒間プリ  
 ベークした。

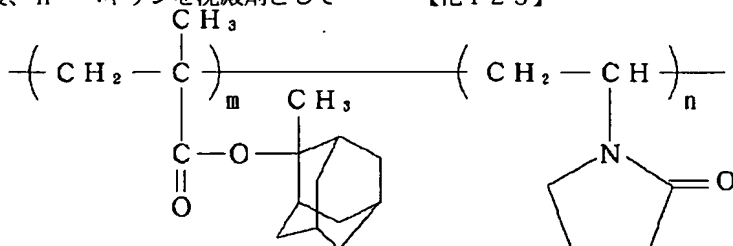
【0235】プリベークの完了後、得られたレジスト膜

をKrFエキシマステッパ(NA=0.45)で波長2  
 48nmのKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続  
 いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB  
 (露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.11  
 8重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純  
 水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パタ  
 ーンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥  
 れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線  
 量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は27.5mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力  
 は0.250μm L&S(ライン・アンド・スペース)  
 であった。

#### 例61

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルモノマ及び

ビニルピロリドンモノマを7:3の割合で重合容器に仕込み、1モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを20モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として



【0237】得られた共重合体は、組成比(m:n)が68:32、重量平均分子量(Mw)が9000、そして分散度(Mw/Mn)が1.89であった。

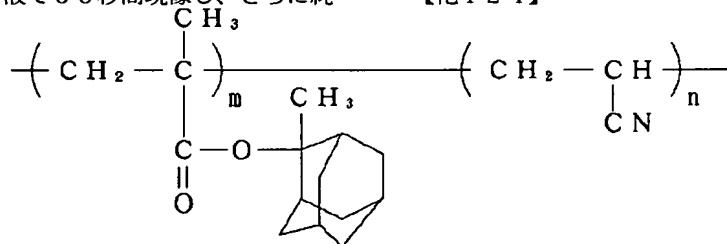
#### 例62

前記例61において調製したメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/ビニルピロリドン共重合体に2重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート

(TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)を添加し、乳酸エチル(EL)に溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで前処理したシリコン基板上に膜厚0.4μmでスピコートし、ホットプレート上で120℃で60秒間プリベークした。

【0238】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ(NA=0.45)で波長248nmのKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.11

8重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純



【0240】得られた共重合体は、組成比(m:n)が80:20、重量平均分子量(Mw)が6000、そして分散度(Mw/Mn)が2.35であった。

#### 例64

前記例63において調製したメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/アクリロニトリル共重合体に2重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート(TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)を添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで前処理したシリコン基板上に膜厚0.4μmでスピコートし、ホットプレート上で120℃で60秒間プリベーク

精製を行った。次式により表されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/ビニルピロリドン共重合体が得られた。

【0236】

【化123】

水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は30.5mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.275μm L&S(ライン・アンド・スペース)であった。

#### 例63

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルモノマ及びアクリロニトリルモノマを1:1の割合で重合容器に仕込み、1モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを20モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/アクリロニトリル共重合体が得られた。

【0239】

【化124】

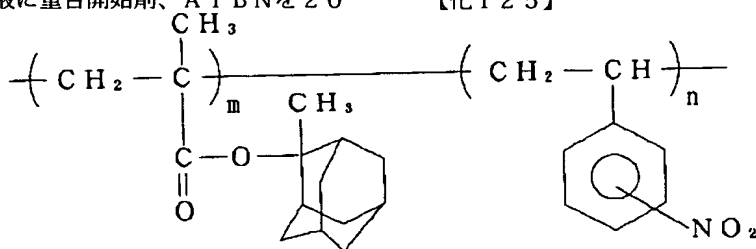
した。

【0241】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ(NA=0.45)で波長248nmのKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を2.38重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は38.2mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は

0.275 μmL & S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例65

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルモノマ及びニトロスチレンモノマを7:3の割合で重合容器に仕込み、1モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを20

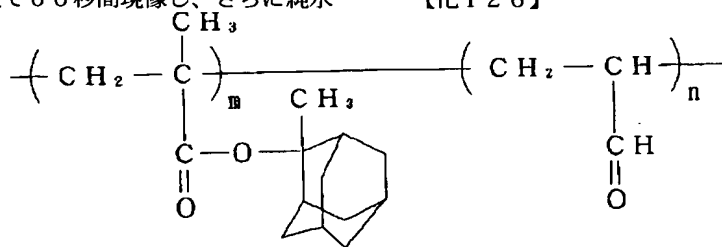


【0243】得られた共重合体は、組成比(m:n)が74:26、重量平均分子量(Mw)が14000、そして分散度(Mw/Mn)が1.79であった。

#### 例66

前記例65において調製したメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/ニトロスチレン共重合体に2重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート(TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)を添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで前処理したシリコン基板上に膜厚0.4 μmでスピコートし、ホットプレート上で120℃で60秒間プリベークした。

【0244】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ(NA=0.45)で波長248nmのKrFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を2.38重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純水



【0246】得られた共重合体は、組成比(m:n)が70:30、重量平均分子量(Mw)が10000、そして分散度(Mw/Mn)が2.10であった。

#### 例68

前記例67において調製したメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/アクロレイン共重合体に2重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート(TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)を添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで前処理した

モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/ニトロスチレン共重合体を得られた。

【0242】

【化125】

で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーEtは37.5 mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.275 μmL & S (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例67

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルモノマ及びアクロレインモノマを1:1の割合で重合容器に仕込み、1モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを20モル%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/アクロレイン共重合体を得られた。

【0245】

【化126】

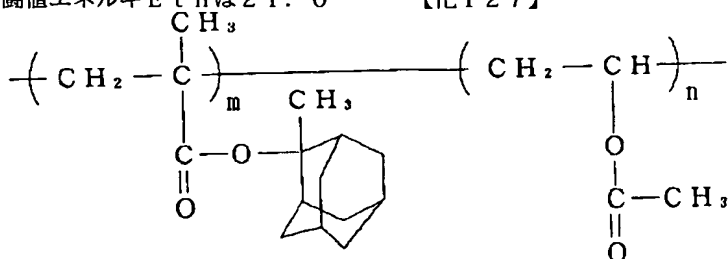
シリコン基板上に膜厚0.4 μmでスピコートし、ホットプレート上で120℃で60秒間プリベークした。

【0247】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をArFエキシマ露光装置(NA=0.55)で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を2.38重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターン

に相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $1.4 \text{ mJ/cm}^2$  であり、解像力は  $0.170 \mu\text{m L \& S}$  (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 6 9

前記例 6 8 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、A r F エキシマ露光装置に代えて K r F エキシマステッパ (NA = 0.45) を露光装置として使用し、波長  $248 \text{ nm}$  の K r F レーザ光で選択露光を行った。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $21.0$



【0249】得られた共重合体は、組成比 (m : n) が  $74 : 26$ 、重量平均分子量 (Mw) が  $8200$ 、そして分散度 (Mw/Mn) が  $1.82$  であった。

#### 例 7 1

前記例 7 0 において調製したメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/酢酸ビニル共重合体に 2 重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート (TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) を添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDS で前処理したシリコン基板上に膜厚  $0.4 \mu\text{m}$  でスピンコートし、ホットプレート上で  $120^\circ\text{C}$  で 60 秒間プリベークした。

【0250】プリベークの完了後、得られたレジスト膜を A r F エキシマ露光装置 (NA = 0.55) で波長  $193 \text{ nm}$  の A r F レーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を  $150^\circ\text{C}$  で 60 秒間 PEB (露光後ベーク) した。その後、レジスト膜を 2.38 重量%の TMAH 水溶液で 60 秒間現像し、さらに純水で 30 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $2.2 \text{ mJ/cm}^2$  であり、解像力は  $0.170 \mu\text{m L \& S}$  (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 7 2

前記例 7 1 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、A r F エキシマ露光装置に代えて K r F エキシマステッパ (NA = 0.45) を露光装置として使用し、波長  $248 \text{ nm}$  の K r F レーザ光で選択露光を行った。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパ

$\text{mJ/cm}^2$  であり、解像力は  $0.250 \mu\text{m L \& S}$  (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 7 0

メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルモノマ及び酢酸ビニルモノマを 7 : 3 の割合で重合容器に仕込み、1 モル/L の 1, 4-ジオキサン溶液とした。この 1, 4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN を 20 モル%の量で添加し、 $80^\circ\text{C}$  で約 8 時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル/酢酸ビニル共重合体得られた。

【0248】

【化 1 2 7】

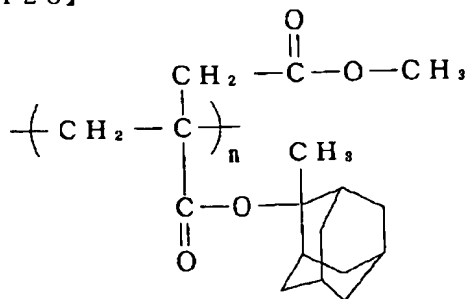
ターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $22.0 \text{ mJ/cm}^2$  であり、解像力は  $0.250 \mu\text{m L \& S}$  (ライン・アンド・スペース) であった。

#### 例 7 3

イタコン酸- $\alpha$ -2-メチル-2-アダマンチル- $\beta$ -メチルモノマを重合容器に仕込み、1 モル/L の 1, 4-ジオキサン溶液とした。この 1, 4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN を 20 モル%の量で添加し、 $80^\circ\text{C}$  で約 8 時間にわたって重合させた。重合の完結後、メタノールを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるイタコン酸- $\alpha$ -2-メチル-2-アダマンチル- $\beta$ -メチル重合体得られた。

【0251】

【化 1 2 8】



【0252】得られた重合体は、重量平均分子量 (Mw) が  $18000$ 、そして分散度 (Mw/Mn) が  $1.66$  であった。

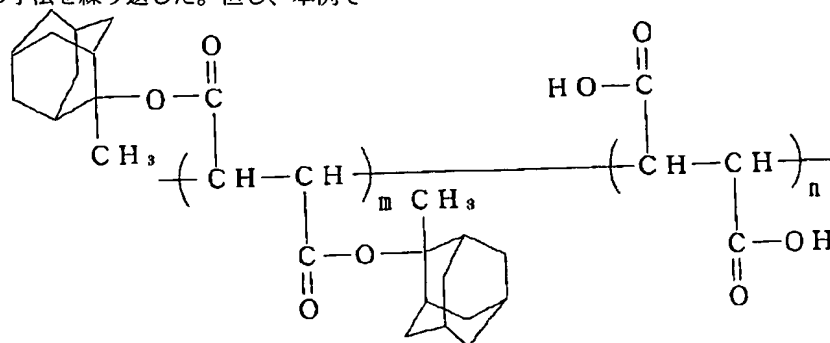
#### 例 7 4

前記例73において調製したイタコン酸- $\alpha$ -2-メチル-2-アダマンチル- $\beta$ -メチル重合体に2重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート(TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)を添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで前処理したシリコン基板上に膜厚0.4 $\mu$ mでスピコートし、ホットプレート上で120℃で60秒間プリベークした。

【0253】プリベークの完了後、得られたレジスト膜をArFエキシマ露光装置(NA=0.55)で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を2.38重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は2.0mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.175 $\mu$ m L&S(ライン・アンド・スペース)であった。

#### 例75

前記例74に記載の手法を繰り返した。但し、本例で



【0255】得られた共重合体は、組成比(m:n)が95:5、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が5100、そして分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が2.84であった。

#### 例77

前記例76において調製したフマル酸ビス-2-メチル-2-アダマンチル/フマル酸共重合体に2重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフレート(TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)を添加し、シクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで前処理したシリコン基板上に膜厚0.4 $\mu$ mでスピコートし、ホットプレート上で120℃で60秒間プリベークした。プリベークの完了後、得られたレジスト膜をArFエキシマ露光装置(NA=0.55)で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。続いて、露光後のレジスト膜を150℃で60秒間PEB(露光後ベーク)した。その後、レジスト膜を0.118重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する

は、ArFエキシマ露光装置に代えてKrFエキシマステッパ(NA=0.45)を露光装置として使用し、波長248nmのKrFレーザ光で選択露光を行った。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は28.5mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.275 $\mu$ m L&S(ライン・アンド・スペース)であった。

#### 例76

フマル酸ビス-2-メチル-2-アダマンチルモノマ及びフマル酸モノマをモル比で9:1の割合で重合容器に仕込み、1mol/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを20mol%の量で添加し、80℃で約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行った。次式により表されるフマル酸ビス-2-メチル-2-アダマンチル/フマル酸共重合体を得られた。

【0254】

【化129】

所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は2.8mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.180 $\mu$ m L&S(ライン・アンド・スペース)であった。

#### 例78

前記例77に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、ArFエキシマ露光装置に代えてKrFエキシマステッパ(NA=0.45)を露光装置として使用し、波長248nmのKrFレーザ光で選択露光を行った。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は30.5mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.275 $\mu$ m L&S(ライン・アンド・スペース)であった。

#### 例79

2-メチルアダマンチルメタクリレート及びメタクリル酸をモル比で9:1の割合で重合容器に仕込み、1mol/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,4-ジ

オキサン溶液に重合開始剤、AIBNを20モル%の量で添加し、80℃で約7時間にわたって保持させた。その後、この反応系をテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、得られた溶液を大量のメタノール中に投入し、沈殿物を濾別した。2-メチルアダマンチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体が収率44%で得られた。得られた共重合体は、組成比が9:1で、重量平均分子量（Mw）が9600であった。

#### 例 8 0

前記例 7 9 において調製した2-メチルアダマンチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体に5重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（TPSSbF<sub>4</sub>）を添加し、樹脂分が全量の15重量%になるようにシクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで前処理したシリコン基板上に膜厚0.7μmでスピコートした。

【0256】得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ（NA=0.45）で波長248nmのKrFレーザ光のパターンにマスクを介して選択露光した。そして、露光直後、レジスト膜を150℃のホットプレート上で60秒間PEB（露光後ベーク）した。その後、レジスト膜を2.38重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。0.25μm L&S（ライン・アンド・スペース）パターンをほぼ1:1に解像した。

【0257】さらに、上記のようにして形成したレジスト膜をKrFエキシマステッパで0.325μmのホールパターンに露光した。この場合にも、露光に用いたレーザ光パターンに相当する0.325μmのホールレジストパターンが得られた。

#### 例 8 1

前記例 8 0 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、酸発生剤、TPSSbF<sub>4</sub>の添加量を5重量%から2重量%に変更し、さらに、レジスト膜の膜厚を0.7μmから0.4μmに、露光装置をKrFエキシマステッパからArFエキシマ露光装置、波長193nm（NA=0.55）に、それぞれ変更した。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。0.18μm L&S（ライン・アンド・スペース）パターンをほぼ1:1に解像した。

#### 例 8 2

2-メチルアダマンチルメタクリレート、t-ブチルメタクリル酸及びメタクリル酸をモル比で40:35:25の割合で重合容器に仕込み、1モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを20モル%の量で添加し、80℃で約7時間にわたって保持させた。その後、この反応系

をテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、得られた溶液を大量のn-ヘキサン中に投入し、沈殿物を濾別した。2-メチルアダマンチルメタクリレート/t-ブチルメタクリル酸/メタクリル酸共重合体が収率58%で得られた。得られた共重合体は、組成比が50:29:21で、重量平均分子量（Mw）が12000であった。

#### 例 8 3

前記例 8 2 において調製した2-メチルアダマンチルメタクリレート/t-ブチルメタクリル酸/メタクリル酸共重合体に5重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（TPSSbF<sub>4</sub>）を添加し、樹脂分が全量の15重量%になるようにシクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで前処理したシリコン基板上に膜厚0.7μmでスピコートした。

【0258】得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ（NA=0.45）で波長248nmのKrFレーザ光のパターンにマスクを介して選択露光した。そして、露光直後、レジスト膜を130℃のホットプレート上で60秒間PEB（露光後ベーク）した。その後、レジスト膜を0.17重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。0.25μm L&S（ライン・アンド・スペース）パターンをほぼ1:1に解像した。

【0259】さらに、上記のようにして形成したレジスト膜をKrFエキシマステッパで0.325μmのホールパターンに露光した。この場合にも、露光に用いたレーザ光パターンに相当する0.325μmのホールレジストパターンが得られた。

#### 例 8 4

前記例 8 3 に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、酸発生剤、TPSSbF<sub>4</sub>の添加量を5重量%から2重量%に、露光装置をKrFエキシマステッパからArFエキシマ露光装置、波長193nm（NA=0.55）に、それぞれ変更した。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。0.19μm L&S（ライン・アンド・スペース）パターンをほぼ1:1に解像した。

#### 例 8 5

2-メチルアダマンチルメタクリレート、3-オキシシクロヘキシルメタクリレート及びメタクリル酸をモル比で50:35:15の割合で重合容器に仕込み、1モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを20モル%の量で添加し、80℃で約7時間にわたって保持させた。その後、この反応系をテトラヒドロフラン（THF）に溶



解し、得られた溶液を大量のメタノール及び水の混合溶媒（10：1）中に投入し、沈殿物を濾別した。2-メチルアダマンチルメタクリレート／3-オキソシクロヘキシルメタクリレート／メタクリル酸共重合体が収率43%で得られた。得られた共重合体は、組成比が50：35：15で、重量平均分子量（Mw）が11000であった。

#### 例86

前記例85において調製した2-メチルアダマンチルメタクリレート／3-オキソシクロヘキシルメタクリレート／メタクリル酸共重合体に5重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（TPSSbF<sub>4</sub>）を添加し、樹脂分が全量の15重量%になるようにシクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで前処理したシリコン基板上に膜厚0.7μmでスピンコートした。

【0260】得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ（NA=0.45）で波長248nmのKrFレーザ光のパターンにマスクを介して選択露光した。そして、露光直後、レジスト膜を130℃のホットプレート上で60秒間PEB（露光後ベーク）した。その後、レジスト膜を0.17重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。0.25μm L&S（ライン・アンド・スペース）パターンをほぼ1：1に解像した。

【0261】さらに、上記のようにして形成したレジスト膜をKrFエキシマステッパで0.325μmのホールパターンに露光した。この場合にも、露光に用いたレーザ光パターンに相当する0.325μmのホールレジストパターンが得られた。

#### 例87

前記例86に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、露光装置をKrFエキシマステッパからArFエキシマ露光装置、波長193nm（NA=0.55）に変更した。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。0.19μm L&S（ライン・アンド・スペース）パターンをほぼ1：1に解像した。

#### 例88

2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート及びメタクリル酸をモル比で40：35：25の割合で重合容器に仕込み、1モル/Lの1,4-ジオキサン溶液とした。この1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBNを20モル%の量で添加し、80℃で約7時間にわたって保持させた。その後、この反応系をテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、得られた溶液を大量のn-ヘキサン中に投入し、沈殿物を濾別した。2-メチルシクロヘキシルメタクリレート／t

ブチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体が収率63%で得られた。得られた共重合体は、組成比が50：29：21で、重量平均分子量（Mw）が21000であった。

#### 例89

前記例88において調製した2-メチルシクロヘキシルメタクリレート／t-ブチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体に5重量%の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（TPSSbF<sub>4</sub>）を添加し、樹脂分が全量の15重量%になるようにシクロヘキサノンに溶解した。得られたレジスト溶液を、HMDSで前処理したシリコン基板上に膜厚0.7μmでスピンコートした。

【0262】得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパ（NA=0.45）で波長248nmのKrFレーザ光のパターンにマスクを介して選択露光した。そして、露光直後、レジスト膜を130℃のホットプレート上で60秒間PEB（露光後ベーク）した。その後、レジスト膜を0.17重量%のTMAH水溶液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。0.25μm L&S（ライン・アンド・スペース）パターンをほぼ1：1に解像した。

【0263】さらに、上記のようにして形成したレジスト膜をKrFエキシマステッパで0.325μmのホールパターンに露光した。この場合にも、露光に用いたレーザ光パターンに相当する0.325μmのホールレジストパターンが得られた。

#### 例90

前記例89に記載の手法を繰り返した。但し、本例では、酸発生剤、TPSSbF<sub>4</sub>の添加量を5重量%から2重量%に、露光装置をKrFエキシマステッパからArFエキシマ露光装置、波長193nm（NA=0.55）に、それぞれ変更した。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンがパターンの剥れを生じることなく得られた。0.19μm L&S（ライン・アンド・スペース）パターンをほぼ1：1に解像した。

#### 【0264】

【発明の効果】本発明によれば、上記したような化学増幅型レジストを使用することにより、また、特に、かかるレジストと組み合わせて特定のアンモニウム化合物又はモルフォリン化合物の水溶液又はアルコール溶液を現像液として使用することにより、レジスト樹脂とのなじみやすさ、溶解度をコントロールして、現像時に発生するストレスを緩和することにより、レジストパターンの剥離やクラックの発生を低減し、安定したパターンニング特性を得ることができる。さらに、本発明によれば、現像時に発生する歪みを緩和することにより、安定したパ

ターニング特性を得ることもできる。さらにまた、本発明によれば、露光マージンが広くなり、安定した微細レジストパターンを形成することができ、その際、下地に対するレジストの密着性も非常に良好である。また、焼

き付けようとする回路パターンが遮光されるようにできた露光マスクを介して露光を行う場合に、所望のマスクパターンよりポジ型パターンが若干大きくできあがることも防止できる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**